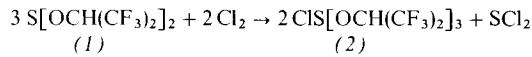


- [4] J. A. Davies, C. H. Hassall, I. H. Rogers, J. Chem. Soc. C 1969, 1358.
[5] C. A. Brown, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 222.
[6] L. Horner, H. Neumann, Chem. Ber. 98, 1715, 3462 (1965); A. Guggisberg, P. van den Broek, M. Hesse, H. Schmid, E. Schneider, K. Bernauer, Helv. Chim. Acta 59, 3013 (1976).
[7] S. Udenfried, S. Stein, P. Böhnen, W. Dairman, W. Leimgruber, M. Weigle, Science 178, 871 (1972).
[8] U. Kramer, A. Guggisberg, M. Hesse, H. Schmid et al., noch unveröffentlicht.

Ein stabiles acyclisches Alkoxyhalogensulfuran: Chlor-tris(2,2,2-trifluor-1-trifluormethyl-ethoxy)sulfuran^[**]

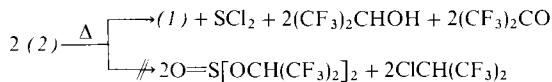
Von Gerd-Volker Röschenthaler^[*]

Chlor-alkoxysulfurane sind – wie kürzlich gefunden wurde^[1] – bei Raumtemperatur stabil, wenn das tetrakoordinierte Schwefel(iv)-Atom Glied eines Fünfringes ist. Eine acyclische Verbindung des Typs $\text{ClS}(\text{OR})_3$ konnte jetzt erstmals durch Einwirkung von elementarem Chlor auf den Sulfoxylsäurediester (1) des 2,2,2-Trifluor-1-trifluormethylmethylethanols in 85% Ausbeute nach der Bruttogleichung^[2]



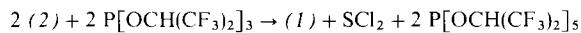
erhalten werden.

Das neue Sulfuran (2) ist ein farbloser, kristalliner, äußerst feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff, der mit der äquivalenten Menge Wasser rasch zu HCl , $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$ und dem Schwefligsäurediester $\text{O=S}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2$ ^[3] hydrolysiert wird. Die bei Raumtemperatur mehrere Tage haltbare Verbindung schmilzt bei 78°C unter Zersetzung.



Ein Zerfall ähnlich einer Arbuzov-Reaktion konnte nicht beobachtet werden.

Wie Schwefeltetrafluorid Phosphor(III)-Verbindungen zu Fluorphosphoranen oxidieren kann^[4], so vermag auch das Sulfuran (2) im Sinne einer Redoxreaktion $(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Gruppen z. B. auf das Phosphit $\text{P}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_3$ ^[5] unter Bildung eines Pentaalkoxyphosphorans^[5] zu übertragen.



Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindungen (1) und (2) wurden durch Elementaranalyse, Massen- und NMR-Spektren (^1H , ^{19}F) gesichert. Während im Massenspektrum [70 eV, m/e (rel. Intensität)] von (1) das Molekülion bei 366 (4%) gefunden wird [69 (100%), CF_3^+], weist das Sulfuran (2) als Ion höchster Masse^[1, 6] das Fragment $[\text{M} - \text{Cl}]^+$ bei 533 (100%) auf, dessen große Intensität als Begünstigung eines Sulfoniumions beim Zerfallsprozeß zu deuten ist. – Durch HF-Kopplung werden die Signale in den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (10proz. Lösung in CFCl_3 , TMS int.) erwartungsgemäß in Septetts aufgespalten [(1): $\delta_{\text{H}} = -4.82$, $^3J_{\text{HF}} = 5.4$ Hz; (2): $\delta_{\text{H}} = -4.71$, $^3J_{\text{HF}} = 5.2$ Hz] und in den $^{19}\text{F-NMR}$ -Spektren in Dubletts mit den gleichen Kopplungskonstanten [(1): $\delta_{\text{F}} = 75.0$; (2): $\delta_{\text{F}} = 72.1$]. Eine Nichtäquivalenz von

[*] Dr. G.-V. Röschenthaler
Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

$(\text{CF}_3)_2\text{CHO}$ -Gruppen^[7] für (2) im Falle einer trigonal-bipyramidalen Struktur konnte bisher nicht nachgewiesen werden, da unterhalb 0°C die Kristallisation des Sulfurans aus den verwendeten Lösungsmitteln eine nähere Untersuchung verhinderte.

Arbeitsvorschrift

Unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit werden 5.15 g (0.05 mol) Schwefeldichlorid auf 17.40 g (0.1 mol) Lithium-2,2,2-trifluor-1-trifluormethylethanat^[8] getropft und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Vom entstandenen LiCl wird (1) im Hochvakuum abkondensiert und anschließend destilliert ($K_p = 51-52^\circ\text{C}/50$ Torr); Ausbeute 16.5 g (90%).

Zu 10.98 g (0.30 mol) (1) werden im Hochvakuum 1.56 g (0.22 mol) Chlor kondensiert und 24 h bei 0°C gehalten. Nach Entfernen der flüchtigen Reaktionsprodukte, als überschüssiges Cl_2 (0.15 g) und SCl_2 (0.87 g) identifiziert, bleiben 9.60 g (85 %) analysenreines (2) zurück.

Eingegangen am 23. September 1977 [Z 849]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 64490-36-4 / (2): 64490-35-3 /
Lithium-2,2,2-trifluor-1-trifluormethylethanat: 29649-10-3.

- [1] J. C. Martin, T. M. Balthazor, J. Am. Chem. Soc. 99, 152 (1977).
[2] Das vermutlich intermediär entstehende 1:1-Addukt $\text{Cl}_2\text{S}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2$ zerfällt wahrscheinlich in (2), Cl_2 und $\text{CISOCH}(\text{CF}_3)_2$, das sich – wie experimentelle Befunde zeigen – metathetisch in SCl_2 und (1) umlagert.
[3] R. A. de Marco, T. A. Kovacina, W. B. Fox, J. Fluorine Chem. 6, 93 (1975).
[4] R. Schmutzler in V. Gutmann: Halogen Chemistry, Vol. 2. Academic Press, New York 1967, S. 31.
[5] D. R. Dakternieks, G.-V. Röschenthaler, R. Schmutzler, J. Fluorine Chem., in Druck.
[6] M. Allan, A. F. Janzen, C. J. Willis, Can. J. Chem. 46, 3671 (1968); K. C. Hodges, D. Schomburg, J. V. Weiß, R. Schmutzler, J. Am. Chem. Soc. 99, 6096 (1977).
[7] J. A. Gibson, G.-V. Röschenthaler, V. Wray, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1977, 1492.
[8] R. E. A. Dear, W. B. Fox, R. J. Fredericks, E. E. Gilbert, D. K. Huggins, Inorg. Chem. 9, 2590 (1970).

Carbonyl-Olefinierung mit (Triphenylstanny)methyl-lithium^[**]

Von Thomas Kauffmann, Reinhard Kriegesmann und Annegret Woltermann^[*]

Die Carbonyl-Olefinierung mit Trimethylsilyl-methylolithium und dessen Derivaten^[1] (Peterson-Reaktion) gewinnt an Bedeutung als Alternative zur Wittig-Reaktion und deren Varianten^[2]. Analoge Umsetzungen sind mit Triphenylstannyl-methylolithium (1) möglich^[3].

Das Reagens (1) erhielten wir praktisch quantitativ (s. Arbeitsvorschrift) aus dem bekannten Triphenylstannyl-methyliodid (3)^[4]. Die Umsetzung mit einem Moläquivalent Aldehyd oder Keton (Benzophenon reagierte nicht) und anschließend mit Wasser führte zu noch nicht beschriebenen 2-Triphenylstannyl-ethanolderivaten (2b) (Tabelle 1), die bei 110–175°C in guter Ausbeute die angegebenen Olefine bildeten. In welche Verbindungen die Ph_3Sn -Gruppe bei den Eliminierungsprozessen übergeht, ist noch ungeklärt.

Bei präparativen Carbonyl-Olefinierungen mit (1) sollte zur Vermeidung von Verlusten (vgl. Tabelle 1 mit Tabelle

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, Dipl.-Chem. R. Kriegesmann, A. Woltermann
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[**] Neue Reagentien, 8. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Ministerium für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen sowie vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 7. Mitteilung: Th. Kauffmann, U. Koch, F. Steinseifer, A. Vahrenhorst, Tetrahedron Lett. 1977, 3341.

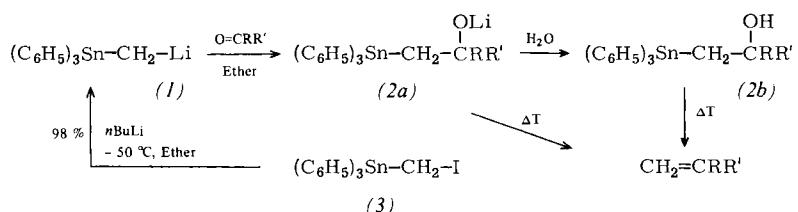


Tabelle 1. 2-Triphenylstannylethanole des Typs (2b) und deren Thermolyse.

Carbonyl-verbindung	R	R'	Alkohol (2b) [a]	Ausb. [%]	t [min]	Thermolyse T [°C]	Olefin	Ausb. [b] [%]
Benzaldehyd	H	C ₆ H ₅	136	65	15 300	140 [c] 110 [d]	Styrol	84 (55) 95 (62)
Butanal	H	C ₃ H ₇	64–65	31	60 120	170 [c] 132 [e]	1-Penten	100 (31) 100 (31)
Heptanal	H	C ₆ H ₁₃	75	26	180	132 [e]	1-Octen	71 (18)
Acetophenon	CH ₃	C ₆ H ₅	104	41	45 90	75 [c] 110 [d]	α-Methylstyrol	71 (29) 70 (29)
Cyclohexanon	—(CH ₂) ₅ —		100	37	45 120	170 [c] 132 [e]	Methylencyclohexan	95 (35) 96 (35)

[a] Die Struktur ist durch Elementaranalyse, ¹H-NMR- und Massenspektren gesichert, die Schmelzpunkte sind korrigiert.

[b] Bezogen auf rein isoliertes (2b); Angaben in Klammern bezogen auf Carbonylverbindung.

[c] Trockenes Erhitzen.

[d] In Toluol.

[e] In Chlorbenzol.

Tabelle 2. Carbonyl-Olefinierung ohne Isolierung von (2b).

Carbonyl-verbindung	t [min]	Thermolyse T [°C]	Lösungsmittel	Olefin	Ausb. [a] [%]
Benzaldehyd	120	110	Toluol	Styrol	87 (48)
Butanal	90	132	Chlorbenzol	1-Penten	75
Cyclohexanon	180	132	Chlorbenzol	Methylencyclohexan	86 (26)

[a] Bezogen auf Carbonylverbindung; Angaben in Klammern: ohne Hydrolyse von (2a).

2) auf die Isolierung der empfindlichen Alkohole (2b) verzichtet werden, nicht aber auf die Hydrolyse der Lithiumalkoholate (2a), die sich beträchtlich ausbeutesteigernd auswirkt (Tabelle 2). Solche Olefinierungen und voraussichtlich mögliche Olefinierungen mit analogen Organozinnverbindungen könnten in manchen Fällen gegenüber entsprechenden Reaktionen mit Siliciumverbindungen Vorteile bieten, da die Bindungsenergie der C—Sn-Bindung deutlich geringer ist als die der C—Si-Bindung (52 bzw. 70 kcal/mol^[5]).

Arbeitsvorschriften

(Triphenylstannylylmethyllithium (1): Zur Lösung von 5 mmol (2.45 g) (Triphenylstannylylmethylliodid in 50 ml wasserfreiem Ether läßt man unter N₂ bei –50°C 5 mmol n-Butyllithium in n-Hexan (ca. 2 M Lösung) innerhalb von 1 min zutropfen und röhrt noch 5 min (Hydrolyse mit D₂O und ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung des Produkts zeigt, daß (1) zu 98 % entstanden ist).

Styrol aus Benzaldehyd: Zu der so erhaltenen Etherlösung von (1) läßt man unter N₂ bei –50°C 5 mmol (0.51 ml) Benzaldehyd in 10 ml Ether unter Röhren zutropfen. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur gibt man 5 ml Wasser und

20 ml Toluol hinzu, destilliert den Ether ab und kocht 2 h unter Rückfluß. Die gaschromatographische Analyse des Reaktionsgemisches ergibt 453 mg (87%) Styrol.

Eingegangen am 1. September 1977 [Z 834]

CAS-Registry-Nummern:

- (1): 64331-89-1 / (2b) (R = H, R' = C₆H₅): 64331-87-9 /
- (2b) (R = H, R' = C₆H₁₃): 64331-88-0 / (2b) (R = H, R' = C₃H₇): 64331-86-8 /
- (2b) (R = CH₃, R' = C₆H₅): 64331-85-7 / (2b) (R, R' = —(CH₂)₅—): 64331-84-6 /
- (3): 33550-56-0 / Styrol: 100-42-5 / 1-Octen: 111-66-0 / 1-Penten: 109-67-1 /
- α-Methylstyrol: 300-57-2 / Methylencyclohexan: 108-87-2 /
- Benzaldehyd: 100-52-7 / Heptanal: 111-71-7 / Butanal: 123-72-8 /
- Acetophenon: 98-86-2 / Cyclohexanon: 108-94-1.

[1] D. J. Peterson, J. Org. Chem. 33, 780 (1968).

[2] Vgl. B.-T. Gröbel, D. Seebach, Chem. Ber. 110, 852 (1977).

[3] Auch Triphenylplumbyl-methyllithium reagiert nach orientierenden Versuchen analog: R. Kriegesmann, Dissertation, Universität Münster, voraussichtlich 1979.

[4] D. Seyerth, S. B. Andrews, J. Organomet. Chem. 30, 151 (1971); R. D. Taylor, J. L. Wardell, ibid. 77, 311 (1974).

[5] Werte für mittlere Dissoziationsenergien von Verbindungen (CH₃)₄M. Vgl. G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell, K. Wade: Principles of Organometallic Chemistry. Methuen, London 1968, S. 4.