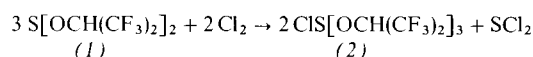


- [4] J. A. Davies, C. H. Hassall, I. H. Rogers, *J. Chem. Soc. C* 1969, 1358.
- [5] C. A. Brown, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 222.
- [6] L. Horner, H. Neumann, *Chem. Ber.* 98, 1715, 3462 (1965); A. Guggisberg, P. van den Broek, M. Hesse, H. Schmid, E. Schneider, K. Bernauer, *Helv. Chim. Acta* 59, 3013 (1976).
- [7] S. Udenfried, S. Stein, P. Böhlen, 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<sup>[\*\*]</sup>**

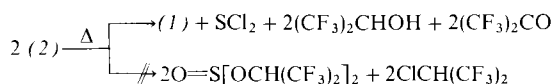
Von Gerd-Volker Rösenthaller<sup>[\*]</sup>

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



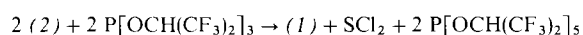
erhalten werden.

Das neue Sulfuran (2) ist ein farbloser, kristalliner, äußerst feuchtigkeitsempfindlicher Feststoff, der mit der äquivalenten Menge Wasser rasch zu  $\text{HCl}$ ,  $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$  und dem Schwefligsäurediester  $\text{O}=\text{S}[\text{OCH}(\text{CF}_3)_2]_2$  [2]<sup>1</sup> 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<sup>[4]</sup>, so vermag auch das Sulfuran (2) im Sinne einer Redoxreaktion  $(CF_3)_2CHO$ -Gruppen z. B. auf das Phosphit  $P[OCH(CF_3)_2]_3$ <sup>[5]</sup> unter Bildung eines Pentaalkoxyphosphorans<sup>[5]</sup> zu übertragen.



Zusammensetzung und Struktur der neuen Verbindungen (1) und (2) wurden durch Elementaranalyse, Massen- und NMR-Spektren ( $^1\text{H}$ ,  $^{19}\text{F}$ ) gesichert. Während im Massenspektrum [70 eV, m/e (rel. Intensität)] von (1) das Molekülion bei 366 (4%) gefunden wird [69 (100%),  $\text{CF}_3^+$ ], weist das Sulfuran (2) als Ion höchster Masse<sup>[1,6]</sup> 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  $\text{CFCl}_3$ , TMS int.) erwartungsgemäß in Septetts aufgespalten [(1):  $\delta_{\text{H}} = -4.82$ ,  $^3J_{\text{HF}} = 5.4 \text{ Hz}$ ; (2):  $\delta_{\text{H}} = -4.71$ ,  $^3J_{\text{HF}} = 5.2 \text{ Hz}$ ] 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. Rösenthaller  
Lehrstuhl B für Anorganische Chemie der Technischen Universität  
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

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

(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHO-Gruppen<sup>[7]</sup> 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-trifluormethylethanolat<sup>[8]</sup> 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<sub>2</sub> (0.15 g) und SCl<sub>2</sub> (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-trifluormethylethanolat: 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),  $\text{Cl}_2$  und  $\text{ClSOCH}(\text{CF}_3)_2$ , das sich – wie experimentelle Befunde zeigen – metathetisch in  $\text{SCl}_2$  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. Dakerneiks, G.-V. Röschenhtaler, R. Schmutzler, J. Fluorine Chem., im 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. Röschenhtaler, 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 (Triphenylstannyl)methyl-lithium<sup>[\*\*]</sup>

Von *Thomas Kauffmann, Reinhard Kriegesmann und Annegret Woltermann*<sup>[\*]</sup>

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

Das Reagens (1) erhielten wir praktisch quantitativ (s. Arbeitsvorschrift) aus dem bekannten Triphenylstannyl-methyljodid (3)<sup>[4]</sup>. 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<sub>3</sub>Sn-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.