

mit Natrium-methanseleninat in Dichlormethan oder Methanol darstellen^[3b]:



Arbeitsvorschrift^[6]

In der Lösung von 3.88 g (20 mmol) (1) in 50 ml Benzol suspendiert man 2.22 g (20 mmol) frisch sublimiertes SeO_2 , führt 5 h bei 50°C, filtriert und wäscht unverbrauchtes (1) und $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]$, mit Benzol aus. Nach kurzem Trocknen wird der Rückstand in einer Durchflußextraktionsfritte ca. 6 h mit 70 ml siedendem Dichlormethan behandelt, die dabei erhaltene Lösung eingeengt und abgekühlt, wobei sich ein brauner kristalliner Stoff abscheidet. Filtrieren, Waschen mit Petrolether und Vakuumtrocknung ergeben 720 mg (12 %) (2), $\text{Fp} = 138\text{--}139^\circ\text{C}$. Im Extraktionsrückstand findet sich ausschließlich $\text{Fe}(\text{O},\text{SeCH}_3)_3$ ^[3b].

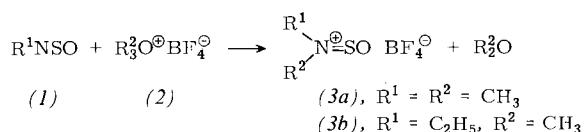
Eingegangen am 12. Oktober 1977 [Z 867]

- [1] 9. Mitteilung über Koordinationschemie ambivalenter Liganden. – 8. Mitteilung: I.-P. Lorenz, J. K. Thekumpampil, Z. Naturforsch. B, im Druck.
 - [2] G. Vitzthum, E. Lindner, Angew. Chem. 83, 315 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 315 (1971); A. Wojciecki, Adv. Organomet. Chem. 12, 32 (1974); zit. Lit.
 - [3] a) Vgl. C. Preti, G. Tosi, Spectrochim. Acta A 31, 1139 (1975); zit. Lit.; b) I.-P. Lorenz, unveröffentlicht.
 - [4] J. P. Bibler, A. Wojciecki, J. Am. Chem. Soc. 88, 4862 (1966).
 - [5] F. Calderazzo, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).
 - [6] Auf analoge Weise wurde inzwischen auch $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Se}(\text{O})_2\text{CH}_3$ dargestellt [3b].

Reaktive Derivate aliphatischer *N*-Sulfinylamine – Alkylierung von *N*-Sulfinylalkylaminen und Bis(*tert*-butyl)-schwefeldiimid

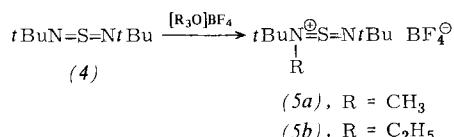
Von Günter Kresze und Michael Rössert^[*]

N-Sulfinyldimethylimonium-hexachloroantimonat ist bekannt^[1]. Wir haben jetzt gefunden, daß Verbindungen dieses Typs in einfacher Weise durch Alkylierung aliphatischer *N*-Sulfinylamine (1) mit Trialkyloxonium-tetrafluoroboraten (2) zugänglich sind:



So wird das Immoniumsalz (*3a*) durch direkte Umsetzung des Amins ohne Lösungsmittel bei 15°C mit 97% Ausbeute erhalten [Fp = 72–75°C; $^1\text{H-NMR}$ (in CD_3NO_2): $\delta = 4.02$ (6H)s]. Analog kann das Ethylderivat (*3b*) dargestellt werden [Öl; $^1\text{H-NMR}$ (in CD_3CN): $\delta = 1.52$ (3H) t, 3.82 (3H) s, 4.35 (2H) q, $J = 7\text{Hz}$].

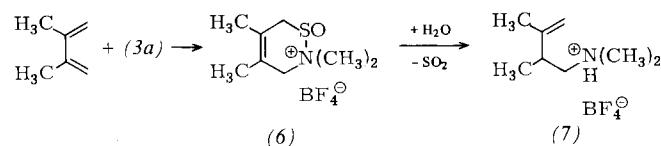
Auch *N,N'*-Bis(*tert*-butyl)schwefeldiimid (4) lässt sich nach dem gleichen Verfahren monoalkylieren:



[*] Prof. Dr. G. Kresze, Dipl.-Chem. M. Rössert
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Synthetisiert wurden mit 91 bzw. 92 % Ausbeute die Salze (*5a*) [$\text{Fp} = 124^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (in CH_3NO_2): $\delta = 1.64$ (9 H) s, 1.73 (9 H) s, 3.71 (3 H) s] und (*5b*) [$\text{Fp} = 108^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (in CH_3NO_2): $\delta = 1.37$ (3 H) t, 1.66 (9 H) s, 1.73 (9 H) s, 4.35 (2 H) q, $J = 7 \text{ Hz}$].

Die Immunium-tetrafluoroborate (3) sind als elektronenarme *N*-Sulfinylverbindungen^[2] sehr gute Cycloadditionspartner. Beispielsweise reagiert (3a) mit 2,3-Dimethylbutadien in Acetonitril glatt zum Addukt (6) [$F_p = 86-88^\circ C$; 1H -NMR (in CD_3NO_2): $\delta = 1.83$ (6 H) s (br) ($CH_3C=$), 3.16 und 3.27 (6 H) s (CH_3N), 3.60-4.60 (4 H) m (CH_2S und CH_2N)].



Hydrolyse von (6) führt zum (1-Buten-4-yl)ammoniumsalz (7), Fp=90–92 °C.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu 10 mmol Trialkyloxonium-tetrafluoroborat gibt man bei 15°C 13 mmol *N*-Sulfinylalkylamin und lässt das Gemisch 10 h bei dieser Temperatur reagieren. Das Rohprodukt wird mit viel Dichlormethan gewaschen [(3a)] oder extrahiert [(3b)] und am Hochvakuum getrocknet.

Analog gelingt die Darstellung von (5a) sowie (5b), jedoch in Dichlormethan als Lösungsmittel. Das Rohprodukt lässt sich aus CH_2Cl_2 /Ether umkristallisieren.

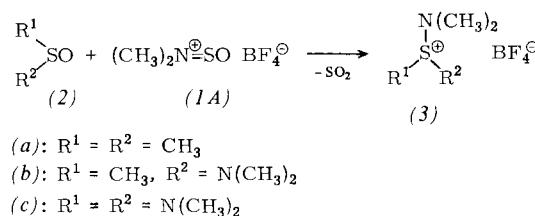
Eingegangen am 13. Oktober 1977 [Z 868a]

- [1] W. Warthmann, A. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 418, 61 (1975).
 [2] Übersicht: G. Kresze, W. Wucherpfennig, Angew. Chem. 79, 109 (1967);
 Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 149 (1967).

Neuer Syntheseweg zu Mono-, Bis- und Tris(amino)sulfoniumsalzen

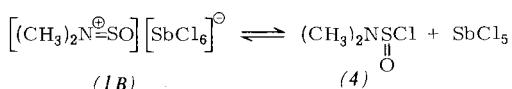
Von Günter Kresze und Michael Rössert[*]

Reaktive *N*-Sulfinylaminderivate setzen sich mit Sulfoxiden zu Sulfiniden um. Das von uns synthetisierte *N*-Sulfinyldimethylimmonium-tetrafluoroborat (*1A*)^[1] gibt bei dieser Reaktion Monoaminosulfonium-tetrafluoroborate wie (*3a*), es kann analog auch mit Methansulfinsäure-*N,N*-dimethylamid (*2b*) zum Bis(amino)sulfoniumsalz (*3b*) oder mit *N,N'*-Sulfonylbis(dimethylamin) zum Tris(amino)sulfoniumsalz (*3c*) umgesetzt werden.



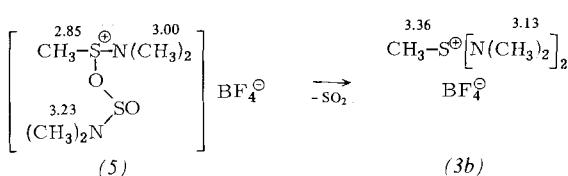
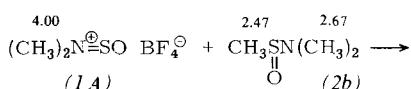
[*] Prof. Dr. G. Kresze, Dipl.-Chem. M. Rössert
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenberstraße 4, D-8046 Garching

Das (3c) entsprechende Hexachloroantimonat (3d) ist analog darstellbar; bei dem (1A) entsprechenden SbCl₆-Salz (1B) kann sich jedoch anscheinend die Rückspaltung



störend bemerkbar machen: Während (1A) mit Diphenylsulfoxid nicht reagiert, beobachtet man im Falle von (1B) rasche Umsetzung zu Dimethylaminosulfinylchlorid (4) und einer Additionsverbindung aus Diphenylsulfoxid und Antimontpentachlorid.

Das bei den Reaktionen von (1A) als Zwischenprodukt anzunehmende Addukt, z. B. (5), ist offenbar relativ stabil: Die ¹H-NMR-Spektren einer Lösung von (1A) und (2b) in CD₃NO₂ zeigen sofort nach dem Zusammengießen der Reaktanden eine deutliche Verschiebung der Eduktsignale, die Signale des Produkts (3b) treten jedoch nur allmählich auf (vgl. δ-Werte im Formelschema).



Erst nach 1 h bei Raumtemperatur ist die Umsetzung zu (3b) vollständig.

Die den Tetrafluoroboraten (3) entsprechenden Hexachloroantimonate sind bereits auf anderem Wege dargestellt worden^[2]. Die jetzt von uns vorgeschlagene Alternative macht die gegen Ethanol [(3a), (3b)] und Wasser [(3b)] beständigen Aminosulfoniumsalze leicht zugänglich.

Arbeitsvorschrift

Zu einer 2 M-Lösung von (1A) oder (1B) in Acetonitril gibt man bei -25°C äquivalente Mengen der Sulfinylverbindung (2), läßt innerhalb 1 h aufstauen, röhrt noch 2 h bei Raumtemperatur und zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Den Rückstand nimmt man in CH₂Cl₂ auf, filtriert vom Unlöslichen ab und fällt das Produkt (3) mit Ether.

Bei (3a) wird der Niederschlag mit warmem Ethanol gewaschen, Ausb. 46 %, Fp = 150–155°C; ¹H-NMR (in CD₃NO₂): δ = 2.98 (6H) s, 3.08 (6H) s. – (3b) wird aus Ethanol umkristallisiert, Ausb. 67 %, Zers. 185–190°C nach Gelbfärbung ab 160°C; ¹H-NMR (in CD₃NO₂): δ = 3.13 (12H) s, 3.36 (3H) s. – (3d) wird aus Acetonitril/Ether umkristallisiert, Ausb. 20 %, Zers. 160°C nach Gelbfärbung ab 120°C; ¹H-NMR (in CD₃CN): δ = 2.89 (18H) s.

Eingegangen am 13. Oktober 1977 [Z 868b]

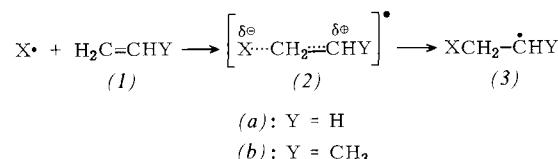
[1] G. Kresze, M. Rössert, Angew. Chem. 90, 61 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 1 (1978).

[2] W. Warthmann, A. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 418, 57 (1975).

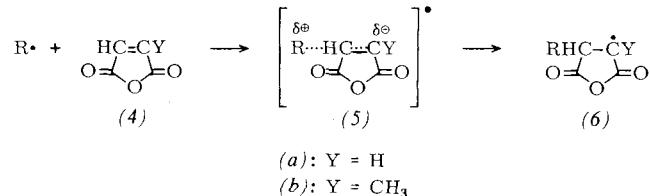
Zur Reaktivitätsabstufung der Alkene bei radikalischen Additionen^[**]

Von Bernd Giese und Wolfgang Zwick^[*]

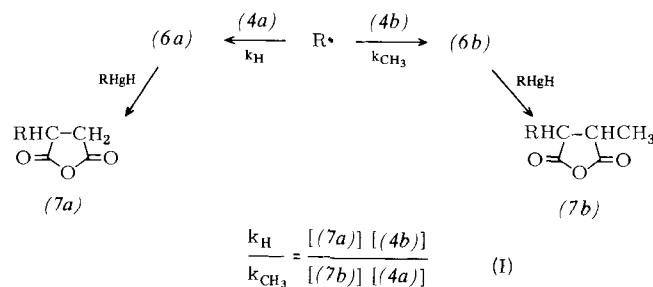
Der bevorzugte Radikalangriff an den niedriger alkylierten Kohlenstoffatomen von Alkenen wird meist mit einem stabilisierenden Einfluß von Alkylgruppen auf Radikale gedeutet^[1]. Wenn die Stabilität der Radikale mit dem Alkylierungsgrad am radikalischen Kohlenstoffatom zunimmt und sich dieser Effekt im Übergangszustand bemerkbar macht, dann sollte bei radikalischen Additionen die Reaktivität der Alkene mit ihrem Alkylierungsgrad ansteigen. Tatsächlich wird Propen von „elektronenarmen“ Radikalen wie Cl[•]^[2a], Br[•]^[2b], HO[•]^[2c], F₂N[•]^[2d] oder (CF₃)₂FC[•]^[2e] rascher angegriffen als das unsubstituierte Ethen. Diese Reaktivitätsabstufung der Olefine (1) ist jedoch kein eindeutiger Beweis für die größere Stabilität des sekundären Radikals (3b) gegenüber dem primären Radikal (3a), weil die Geschwindigkeitsunterschiede der Additionen elektronenärmer, elektrophiler^[3] Radikale X[•] auch durch den polaren Effekt^[1, 4] des Methylsubstituenten (Y = CH₃) im Übergangszustand (2) hervorgerufen werden können.



Um zwischen dem polaren Effekt und der Radikalstabilisierung zu unterscheiden, wurde das Reaktivitätsverhältnis von Maleinsäureanhydrid (4a) zu Methylmaleinsäureanhydrid (4b) gegenüber elektronenreichen, nucleophilen^[5] Alkyl-Radikalen R[•] bestimmt. Bei diesen Additionen übt die elektronenspendende Methylgruppe (Y = CH₃) auf den polaren Effekt im Übergangszustand (5) einerseits und auf die Stabilität des Addukt-Radikals (6) andererseits einen gegenläufigen Einfluß aus.



Zur Messung der relativen Reaktivitäten wurden die Organoquecksilbersalze RHgX mit NaBH₄ in Gegenwart eines mindestens 20fachen Überschusses des Olefingemisches (4a)/(4b) in Chloroform umgesetzt. Unter diesen Bedingungen



[*] Priv.-Doz. Dr. B. Giese, Dipl.-Chem. W. Zwick
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

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