

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].

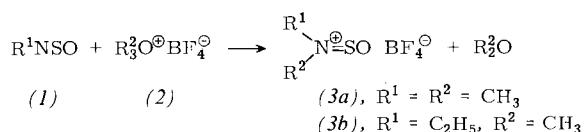
Eingegangen am 12. Oktober 1977 [Z 867]

- [1] 9. Mitteilung über Koordinationschemie ambivalenter Liganden. – 8. Mitteilung: I.-P. Lorenz, J. K. Thekumparmpil, 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

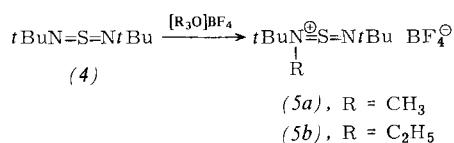
Von Günter Kresze und Michael Rössert^[*]

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, $J = 7\text{Hz}$].

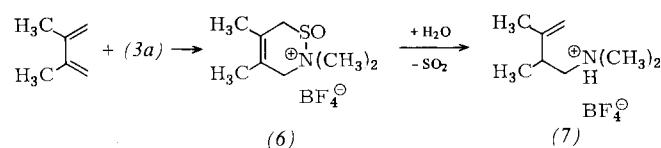
Auch *N,N'*-Bis(*tert*-butyl)schwefeldiimid (4) lässt sich nach dem gleichen Verfahren monoalkylieren:



[*] 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.

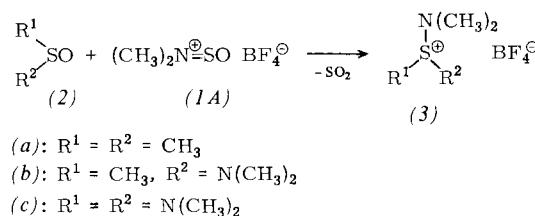
Eingegangen am 13. Oktober 1977 [Z 868a]

- [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 Methansulfsäure-*N,N*-dimethylamid (*2b*) zum Bis(amino)sulfoniumsalz (*3b*) oder mit *N,N'*-Sulfinylbis(dimethylamin) zum Tris(amino)sulfoniumsalz (*3c*) umgesetzt werden.



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