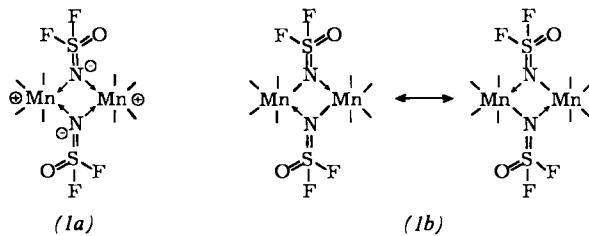


Bindungslängen sind denen in anderen Verbindungen R—NSOF₂^[5] weitgehend ähnlich. Der mit 1.434(6) Å sehr kurze N—S-Abstand entspricht einer Bindungsordnung von ca. 2.5^[6] und zeigt starke d_π-p_π-Bindungen zwischen Schwefel und Stickstoff an; er ist um ca. 0.05 Å kürzer als in CINSOF₂^[5a] und – innerhalb der Fehlergrenzen – gleich lang wie in (CO)₅ReNSOF₂^[5b]. Formal können die NSOF₂-Gruppen in [Mn(CO)₄NSOF₂]₂ als Vierelektronendonoren angesehen werden [vgl. (1a)], in den Verbindungen R—NSOF₂ mit R=Cl und Re(CO)₅ als Zweielektronendonoren. Allerdings deutet bei (CO)₅ReNSOF₂ der erstaunlich große Winkel Re—N—S von 140° auf eine Bindungsbeteiligung des einsamen Stickstoff-Elektronenpaars hin; bei CINSOF₂ hingegen ist das freie Elektronenpaar voll wirksam (Cl—N—S: 114°)^[5a].

Zur Beschreibung der Bindungsverhältnisse gibt es zwei Möglichkeiten: In (1a) haben die Manganatome die Oxidationszahl +1, in (1b) die Oxidationszahl 0, wobei die NSOF₂-Gruppen als Vier- bzw. als Dreielektronendonoren aufzufassen sind. Die experimentellen Befunde lassen keine Entscheidung für eine der beiden Alternativen zu.



Die Bindungen der CO-Liganden entsprechen denen in anderen Carbonylkomplexen^[7], doch ist der *trans*-Effekt ($Mn-C_{eq} = 1.807 \text{ \AA}$, $Mn-C_{ax} = 1.899 \text{ \AA}$) relativ stark ausgeprägt.

Eingegangen am 26. September 1977,
in veränderter Form am 6. Februar 1978 [Z 929]

CAS-Registry-Nummern:
 $[\text{Mn}(\text{CO})_4\text{NSOF}_2]_2$: 65915-49-3.

- [1] R. Mews, O. Glemser, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 823.
 - [2] L. F. Dahl, C. H. Wei, Acta Crystallogr. 16, 611 (1963).
 - [3] 1050 unabhängige Diffraktometerdaten, Strukturlösung in üblicher Weise, Feinerung mit anisotropen Temperaturfaktoren bis $R = 7.1\%$, Raumgruppe $P2_1/n$ (Standardaufstellung $P2_1/c-C_{2h}^5$, Nr. 14), $Z = 2$; Gitterkonstanten (20°C): $a = 1002.4(5)$, $b = 1175.1(5)$, $c = 736.8(4)\text{pm}$, $\beta = 100.96(4)^\circ$, $d_{\text{ber}} = 2.08$, $d_{\text{exp}} = 2.10 \text{ g cm}^{-3}$.
 - [4] F. A. Cotton, D. C. Richardson, Inorg. Chem. 5, 1851 (1966).
 - [5] a) H. Oberhammer, O. Glemser, H. Klüver, Naturforsch. A 29, 901 (1974); b) B. Büß, D. Altena, noch unveröffentlicht.
 - [6] O. Glemser, A. Müller, D. Böhler, B. Krebs, Z. Anorg. Allg. Chem. 357, 184 (1968).
 - [7] Vgl. z. B. R. Bau, S. W. Kirtley, T. N. Sorrell, S. Winarko, J. Am. Chem. Soc. 96, 988 (1974); S. J. La Placa, W. C. Hamilton, J. A. Ibers, A. Davison, Inorg. Chem. 8, 1928 (1969); zit. Lit.

Einstufige Synthese von Vinylsilanen und Vinylenbis-silanen

Von *Hideyuki Matsumoto, Shigeru Nagashima, Takayuki Kato*
und *Yoichiro Nagaai^[*]*

Vinylsilane interessieren als Reagentien in der synthetischen organischen Chemie und der Polymerchemie. Man hat Vinylsilane durch Hydrosilylierung von Alkinen dargestellt, doch entstehen dabei oft auch 1,2-disilylierte Ethane^[1]. Die Kondensation von Hydrosilananen mit Halogenethenen zu Vinylsilanen erfordert drastische Bedingungen^[2], und die Umsetzung von Vinyl-Grignard-Verbindungen mit Chlorsilanen verläuft nur

[*] H. Matsumoto, S. Nagashima, T. Kato, Prof. Dr. Y. Nagai
 Department of Chemistry, Gunma University
 Kiryu, Gunma 376 (Japan)

in Lösungsmitteln wie Ether, THF oder HMPA genügend schnell^[3].

Wir haben Vinylsilane und Vinylenbissilane jetzt durch homogenkatalysierte Reaktion aus Disilanen und Mono- bzw. 1,2-Dihalogenethenen synthetisiert. Vinylsilane (3) (Tabelle 1) erhielten wir durch Erhitzen eines Chlor(methyl)disilans (1)^[4] und eines Halogenethens (2) mit Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)^[5] als Katalysator im verschlossenen Rohr oder in einer offenen Apparatur. Durch Pd⁰-katalysierte Umsetzung von zwei Äquivalenten (1) mit (E)-1,2-Dichlor-ethen (4) entstehen Vinylenbissilane (5) (Tabelle 1).

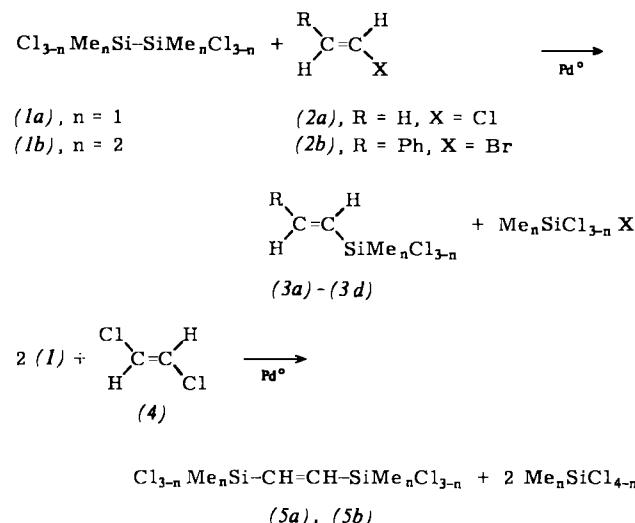


Tabelle 1. Dargestellte Vinylsilane (3) und Vinylenbissilane (5).

Verb.	R	n	X	Ausb. [%] [a]	E : Z
(3a)	H	1	Cl	45	
(3b)	H	2	Cl	56	
(3c)	Ph	1	Br	85 (76)	
(3d)	Ph	2	Br	83 (72)	
(5a)		1		86	9 : 1
(5b)		2		80 (50)	9 : 1

[a] Ausbeuten durch GLC bestimmt; in Klammern isolierte Ausbeuten.

Das erstmals synthetisierte Vinylenbissilan (*5b*) sollte sich zu neuartigen polymeren Siloxanen umsetzen lassen.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (3c): Eine Mischung von 8.39 g (42 mmol) (1a), 7.35 g (40 mmol) (E)-(2b) und 0.24 g (0.2 mmol) des Pd⁰-Katalysators wurde unter N₂-Schutz eine Stunde unter Röhren am Rückfluß erhitzt. Nach Verdünnen mit 40 ml *n*-Pentan, Abfiltrieren des Katalysators, Abziehen niedrigsiedender Bestandteile und anschließender Destillation wurden 6.0 g (E)-(3c) in 99proz. Reinheit erhalten. Das Produkt wurde durch sein ¹H-NMR-, IR- und Massenspektrum identifiziert.

Synthese von (5b): 32 g (340 mmol) (4), 131 g (700 mmol) (1b) und 1.16 g (1.0 mmol) des Pd^0 -Katalysators wurden in ein Gefäß aus rostfreiem Stahl gefüllt. Das Gefäß wurde mit N_2 gespült, verschlossen und 15 Stunden auf 180°C erhitzt. Die Aufarbeitung ergab 36 g eines 98 % reinen Gemischs (9:1) aus (E)-(5b) und (Z)-(5b) als farblose Flüssigkeit. (E)-(5b): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.56$ (s, 12H), 6.77 (s, 2H); IR (unverdünnt): 2950, 1405, 1255, 1000, 840, 815, 790, 650 cm^{-1} ; MS (70 eV): $m/e = 212$ (M^+). (Z)-(5b): $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.56$ (s, 12H), 6.82 (s, 2H); IR (unverdünnt): 2950, 1405, 1255, 925, 840, 810, 800, 695, 650 cm^{-1} ; MS (70 eV): $m/e = 212$ (M^+).

Eingegeben am 1. Februar 1978 [Z 930]

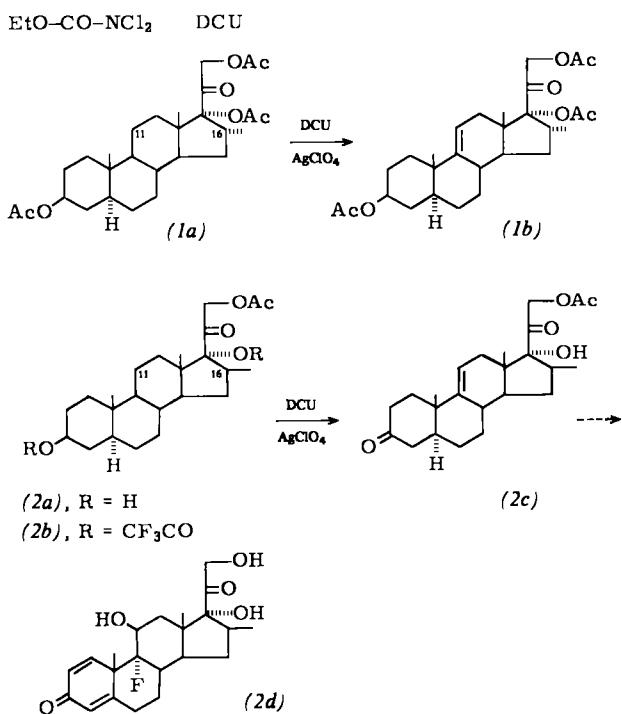
- [1] C. Earlon, R. W. Bott in A. G. MacDiarmid: Organometallic Compounds of the Group IV Elements. Vol. 1. Marcel Dekker, New York 1968, S. 269.
- [2] A. D. Petrov, B. F. Mironov, V. A. Ponomarenko, E. A. Chernyshev: Synthesis of Organosilicon Monomers. Consultants Bureau, New York 1964, S. 128.
- [3] S. D. Resenberg, J. J. Walburn, T. D. Stankovich, A. E. Balint, H. E. Ramsden, J. Org. Chem. 22, 1200 (1957); D. Seyerth, L. G. Vaughan, R. Suzuki, J. Organometal. Chem. 1, 437 (1964); J. Donogués, J.-P. Pillat, N. Duffaut, R. Calas, C. R. Acad. Sci. C 278, 467 (1974).
- [4] H. Watanabe, N. Kobayashi, Y. Koike, S. Nagashima, H. Matsumoto, Y. Nagai, J. Organometal. Chem. 128, 173 (1977); H. Matsumoto, T. Motegi, M. Hasegawa, Y. Nagai, ibid. 142, 149 (1977).
- [5] H. Matsumoto, S. Nagashima, K. Yoshihiro, Y. Nagai, J. Organometal. Chem. 85, C1 (1975); D. Azarian, S. S. Dua, C. Earlon, D. R. M. Waltone, ibid. 117, C 55 (1976); H. Matsumoto, K. Yoshihiro, S. Nagashima, Y. Nagai, ibid. 128, 409 (1977); H. Matsumoto, T. Yako, S. Nagashima, T. Motegi, Y. Nagai, ibid., im Druck.

N,N-Dichlorurethan – ein selektives Chlorierungsreagens; Synthese von Corticoiden

Von Yehuda Mazur und Zvi Cohen^[*]

In Fortführung unserer Arbeiten über die selektive Funktionalisierung von Steroiden^[1] suchten wir eine einfache Methode zur Einführung einer funktionellen Gruppe an C-11 von 11-Desoxycorticoiden, um die übliche mikrobiologische Methode zu ersetzen. Wir fanden jetzt, daß sich gesättigte Steroide mit N,N-Dichlorurethan (DCU) selektiv chlorieren lassen.

DCU ist ein stabiles, destillierbares, aber sehr reaktives Pseudohalogen, das leicht durch Umsetzung von Urethan mit Chlor hergestellt werden kann^[2]. Nach Chabrier^[3] addiert sich DCU an Olefine zu den instabilen N-Chlor-N-(β-chloralkyl)carbamaten, die sich leicht zu N-(β-Chloralkyl)carbamaten reduzieren lassen. Wir beobachteten, daß Cyclohexan und DCU im Licht zu Chlorcyclohexan und Urethan reagieren und in Benzol gelöstes Adamantan mit DCU bei Bestrahlung mit einer Tageslichtlampe 1-Chloradamantan in hohen Ausbeuten ergibt. Die Umsetzung von DCU mit Steroiden führt



[*] Prof. Dr. Y. Mazur, Z. Cohen
Department of Organic Chemistry, The Weizmann Institute of Science
Rehovot (Israel)

vor allem zur Chlorierung an C-9: Androstan-3β,17β-diyldiacetat ergab eine Mischung tertiärer Chloride, aus denen durch Dehydrochlorierung mit AgClO₄ das 9(11)- und das 14-Androstenderivat in 40 bzw. 9 % Ausbeute erhalten wurde^[4]. Bei Steroiden mit Dihydroxyaceteton-Seitenkette erwies sich DCU als noch stärker selektiv. Wir haben (1a) und (2a) als Ausgangsmaterial gewählt; diese Verbindungen dienen als Zwischenstufen der Synthese von 16α- bzw. 16β-Methylcorticoiden^[5].

Das Diacetat (1a)^[5] wurde in Gegenwart von DCU in benzolischer Lösung bestrahlt und danach mit AgClO₄ dehydrochloriert; als einziges Produkt entstand das 9(11)-Pregnendervat (1b) in 41 % Ausbeute. Zur Synthese des 9α-Fluor-16β-methylcorticoids (2d) wurde das Acetat (2a)^[5] in das Bis(trifluoracetat) (2b)^[4] überführt, das mit DCU und anschließend mit AgClO₄ behandelt wurde. Durch Abspaltung der Trifluoracetylgruppen mit NaN₃ in Methanol^[6] und Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat entstand das bekannte Keton (2c)^[7a] [55 % Ausbeute bezogen auf (2b)], das sich leicht in das Corticoid (2d) überführen läßt^[7b].

Zwischen der Chlorierung mit DCU und mit (Dichloriod)benzo^[8] besteht große Ähnlichkeit: Beide Reaktionen verlaufen radikalisch über photochemisch erzeugte Chloratome. Diese Chloratome abstrahieren Wasserstoff, wie der Vergleich der Reaktivität der tertiären und der primären Wasserstoffatome in 2,3-Dimethylbutan lehrt. Dieses Verhältnis betrug bei Chlorierungen mit DCU in CS₂, Benzol und unverdünnter Lösung 89:1, 50:1 bzw. 9:1; mit Chlor fand Russell^[9] bei vergleichbaren Temperaturen und Konzentrationen 109:1, 49:1 bzw. 4:1.

N-Monochlorurethan, das als Zwischenstufe auftritt, kann ebenfalls als Chlorierungsmittel dienen, ist aber wesentlich weniger wirkungsvoll als DCU.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (1b): Eine Lösung von 1 g (2.04 mmol) (1a) und 0.65 g (4.12 mmol) DCU in 150 ml wasserfreiem, mit N₂ durchströmtem Benzol wird 10 Stunden unter N₂ mit einer 160 W-Tageslichtlampe bestrahlt. Nach Waschen mit NaHSO₃-Lösung wird die Mischung getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird in 150 ml Aceton gelöst und mit 6 g AgClO₄ in 60 ml Wasser behandelt. Nach Abfiltrieren des Niederschlags wird das Lösungsmittel verdampft und der Rückstand mit Ether extrahiert. Der mit Wasser gewaschene Ether-Extrakt ergab nach Säulenchromatographie (trockenes SiO₂, CH₂Cl₂) 0.41 g (41%) (1b), Fp = 138–139 °C, [α]_D = -15°; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 und 5.32 (H an C-19 bzw. C-9).

Eingegangen am 2. Februar 1978 [Z 931]

- [1] Y. Mazur, Pure Appl. Chem. 41, 145 (1975); Z. Cohen, E. Keinan, Y. Mazur, A. Ulman, J. Org. Chem. 41, 2651 (1976); zit. Lit.
- [2] T. A. Foglia, D. Swern, J. Org. Chem. 31, 3625 (1966); 33, 766 (1967).
- [3] P. Chabrier, Fr. Pat. 56285 (1952).
- [4] Alle neuen Verbindungen wurden durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und Massenspektren charakterisiert.
- [5] Wir danken Dr. H. Herzog (Schering Co., Bloomfield, N. J.) für (1a) und (2a). Vgl. E. P. Oliveto, R. Rauser, L. Weber, A. L. Nussbaum, W. Gebert, C. T. Coniglio, E. B. Hershberg, S. Tolksdorf, M. Eisler, P. L. Perlman, M. M. Pechet, J. Am. Chem. Soc. 80, 4431 (1958).
- [6] L. Weber, E. L. Shapiro, L. E. Finckenor, H. L. Herzog, US-Pat. 3383394 (1968).
- [7] a) J. A. Attenburrow, J. E. Connet, W. Graham, J. F. Oughton, A. C. Richie, P. Wilkinson, J. Chem. Soc. 1961, 4547; b) T. R. Carrington, S. Eardley, J. Elks, S. F. H. Green, G. I. Gregory, A. G. Long, J. C. P. Sly, ibid. 1961, 4560.
- [8] R. Breslow, R. J. Corcoran, J. A. Dale, S. Liu, P. Kalicky, J. Am. Chem. Soc. 96, 1973 (1974); R. Breslow, R. J. Corcoran, B. B. Snider, ibid. 96, 6791 (1974); R. Breslow, B. B. Snider, R. J. Corcoran, ibid. 96, 6792 (1974).
- [9] G. A. Russell, J. Am. Chem. Soc. 80, 4987 (1958).