

wurden über Natriumsulfat getrocknet und nach Abziehen des Ethers destilliert (geringfügige Zers.); Ausbeute 0.11 g (72%) (*R*-(-)- $\alpha$ , $\beta$ , $\beta$ -Trimethylserinmethylester,  $K_p$ =100–110 °C/0.1 Torr, Enantiomerenreinheit 71% (bestimmt mit Eu(hfc)<sub>3</sub>), entsprechend einer asymmetrischen Induktion bei (4b) von ca. 80%. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$ =1.26 und 1.40 (s, CH<sub>3</sub>, 9 H), 1.49 (s, NH<sub>2</sub>, 2 H), 3.75 (s, OCH<sub>3</sub>, 3 H); 8.3 (br., OH);  $[\alpha]_D^{20}=-64.1^\circ$  ( $c=1.1$  in Ethanol).

Eingegangen am 2. Januar 1980 [Z 403]

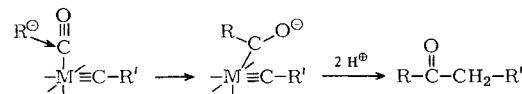
- [1] U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, *Angew. Chem. 91*, 922 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18*, 863 (1979).  
 [2] Solche Vorzugskonformationen („folded conformations“) sind bei benzylsubstituierten Heterocyclen mehrfach nachgewiesen worden; vgl. A. K. Bose, M. S. Manhas, R. V. Tavares, J. M. van der Veen, H. Fujiwara, *Heterocycles* 7, 1227 (1977).  
 [3] N. Takamure, S. Terashima, K. Achiwa, S. Yamada, *Chem. Pharm. Bull. 15*, 1776 (1967).  
 [4] Das in [1] beschriebene (1) ist 93–95% optisch rein. – Triethyloxonium-tetrafluoroborat reagiert mit *cyclo*-(L-Ala-L-Ala) rascher als Trimethyloxonium-tetrafluoroborat. Die asymmetrischen Induktionen sind beim Ethylactimether – OEt statt OMe in (1) – ebenso hoch wie bei (1), doch sind die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren weniger übersichtlich.  
 [5] Vgl. U. Groth, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1979.  
 [6] Vgl. H. Kehne, Dissertation, Universität Göttingen 1980.  
 [7] Nach [1] synthetisiert;  $K_p=75^\circ\text{C}/8-10$  Torr,  $[\alpha]_D^{20}=+82.6^\circ$  ( $c=1.0$ , Ethanol) [4].

### Doppeladdition eines Nucleophils an Carbin- und Carbonyl-C-Atom: S-Phenyl-2-phenyl-2-(phenylthio)-thioacetat aus *trans*-Bromotetracarbonyl-(phenylcarbin)chrom und Thiophenolat<sup>[1]</sup>

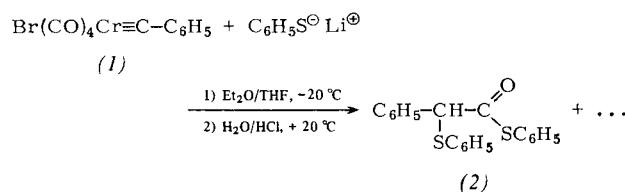
Von Ernst Otto Fischer und Werner Röll<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Neutrale *trans*-Halogenotetracarbonyl-Carbinkomplexe reagieren mit Nucleophilen wie I<sup>⊖</sup><sup>[2]</sup>, Li-Cyclopentadienid<sup>[3]</sup> oder Carbonylmetallat-Ionen<sup>[4]</sup> unter Substitution des Halogenliganden. Anionen wie C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>⊖</sup>, OH<sup>⊖</sup> und OR<sup>⊖</sup> hingegen greifen am positiv polarisierten C-Atom eines Carbonylliganden an<sup>[5]</sup>; der nächste Reaktionsschritt dürfte eine Übertragung des so entstehenden „Acylatrestes“ auf das Carbin-kohlenstoffatom sein, gefolgt von der reduktiven Abspaltung des gesamten organischen Liganden bei der Protonierung mit Säure:

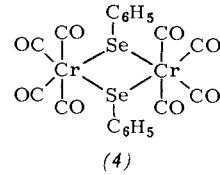
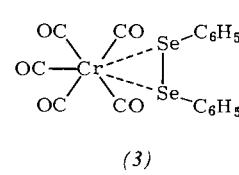


Wir erhielten nun überraschend bei der Reaktion von *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)chrom (1) mit Li-Thiophenolat und nachfolgender Protonierung mit Salzsäure das bisher unbekannte S-Phenyl-2-phenyl-2-(phenylthio)-thioacetat (2):



Dieses Ergebnis ist durch doppelten Angriff der Thiophenolat-Ionen an einem Carbonyl- und am Carbinkohlenstoff-

atom zu erklären und steht im Gegensatz zur Reaktion von (1) mit C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sup>⊖</sup>, die den erwarteten Phenylsäure-phenylester in schlechter Ausbeute liefert. Die analoge Umsetzung mit Selenophenolat führt nicht zu einem entsprechenden Selenoester, sondern unter anderem zu (Diphenyldiselenid)pentacarbonylchrom (3) und Di- $μ$ -phenylseleno-bis(tetracarbonylchrom) (4).



Das IR-Spektrum (KBr) von (2) zeigt die starke  $\nu\text{CO}$ -Banden des Thioesters bei 1690 (vs) cm<sup>−1</sup> und typische Phenylabsorptionen (980 s, 750 vs, 725 s, 690 s cm<sup>−1</sup>). Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CCl<sub>4</sub>) findet man ein Multiplett bei  $\delta=7.2$  für die drei Phenylgruppen sowie ein Singulett bei  $\delta=5.0$  für das Methinproton. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) treten neben den Multipletts der Ringkohlenstoffatome im Bereich  $\delta=128.38$  bis 134.62 die zwei Singulets des  $\alpha$ -C-Atoms ( $\delta=63.88$ ) und der CO-Gruppe ( $\delta=195.32$ ) auf.

### Arbeitsvorschrift

Zu 1.1 g (10 mmol) Thiophenol in 25 ml Tetrahydrofuran gibt man 10 mmol Methylolithium und tropft die entstehende Thiophenolat-Lösung bei  $-20^\circ\text{C}$  unter Röhren zu 3.3 g (10 mmol) (1) in 150 ml Ether. Nach 2 h wird das Lösungsmittel bei  $20^\circ\text{C}$  abgezogen und der braune Rückstand in 100 ml Ether mit 25 ml 4 N HCl während 15 min gerührt. Die Etherphase wird abgetrennt, mit NaHCO<sub>3</sub>-Lösung entsäuert, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Chromatographie des Rohprodukts an Silicagel mit Ether/Pentan (1:10) und zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan ergibt (2) in analysenreinen, farblosen Nadeln,  $F_p=70^\circ\text{C}$ . Ausbeute 18%.

Eingegangen am 17. Dezember 1979 [Z 405]

- [1] Übergangsmetall-Carbin-Komplexe. 57. Mitteilung. – 56. Mitteilung: O. Orama, U. Schubert, F. R. Kreißl, E. O. Fischer, *Z. Naturforsch. B* 35, 82 (1980).  
 [2] E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl, P. Braunstein, *Chem. Ber.* 110, 3139 (1977).  
 [3] E. O. Fischer, T. L. Lindner, F. R. Kreißl, *J. Organomet. Chem.* 112, C27 (1976).  
 [4] E. O. Fischer, G. Huttner, T. L. Lindner, A. Frank, F. R. Kreißl, *Angew. Chem.* 88, 163 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 157 (1976).  
 [5] E. O. Fischer, T. L. Lindner, *Z. Naturforsch.* B32, 713 (1977).

### Lithium-[bis(trimethylsilyl)methylen]diphenylphosphorane, ein Baustein für die Synthese von Bis(methylenphosphoranen)<sup>[1]</sup>

Von Rolf Appel und Gerhard Haubrich<sup>[\*]</sup>

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Frühere Versuche hatten gezeigt, daß Deprotonierungen von methylenverbrückten Bisphosphoniumsalzen (1) stets am zentralen C-Atom stattfinden. Dabei werden entweder Carbobisphosphorane (2) oder Doppel-Ylide (3) mit konju-

[\*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. G. Haubrich  
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching