

wurden über Natriumsulfat getrocknet und nach Abziehen des Ethers destilliert (geringfügige Zers.); Ausbeute 0.11 g (72%) (*R*)-(–)- α,β,β -Trimethylserinmethylester, $K_p = 100$ – $110^\circ\text{C}/0.1$ Torr, Enantiomerenreinheit 71% (bestimmt mit $\text{Eu}(\text{hfc})_3$), entsprechend einer asymmetrischen Induktion bei (4b) von ca. 80%. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.26$ und 1.40 (s, CH_3 , 9H), 1.49 (s, NH_2 , 2H), 3.75 (s, OCH_3 , 3H); 8.3 (br., OH); $[\alpha]_D^{20} = -64.1^\circ$ ($c = 1.1$ in Ethanol).

Eingegangen am 2. Januar 1980 [Z 403]

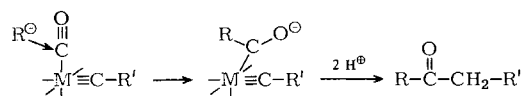
- [1] U. Schöllkopf, W. Hartwig, U. Groth, Angew. Chem. 91, 922 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 863 (1979).
- [2] Solche Vorzugskonformationen („folded conformations“) sind bei benzylsubstituierten Heterocyclen mehrfach nachgewiesen worden; vgl. A. K. Bose, M. S. Manhas, R. V. Tavares, J. M. van der Veen, H. Fujiwara, Heterocycles 7, 1227 (1977).
- [3] N. Takamura, 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 Ethyllactim-ether – OEt statt OMe in (1) – ebenso hoch wie bei (1), doch sind die $^1\text{H-NMR}$ -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^[1]

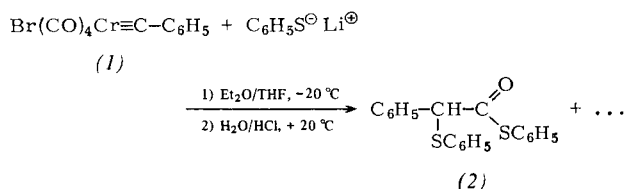
Von Ernst Otto Fischer und Werner Röhl^[*]

Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Neutrale *trans*-Halogenotetracarbonyl-Carbinkomplexe reagieren mit Nucleophilen wie I^- ^[2], Li-Cyclopentadienid^[3] oder Carbonylmetall-Ionen^[4] unter Substitution des Halogenoliganden. Anionen wie C_6H_5^- , OH^- und OR^- hingegen greifen am positiv polarisierten C-Atom eines Carbonylliganden an^[5]; 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:

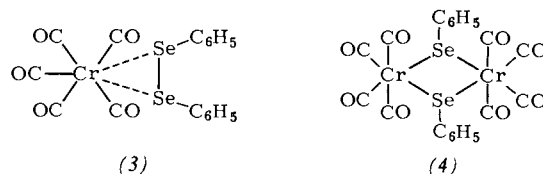


Wir erhielten nun überraschend bei der Reaktion von *trans*-Bromotetracarbonyl(phenylcarbin)chrom (1) mit Li-Thiophenolat und nachfolgender Protonierung mit Salzsäure das bisher unbekannte *S*-Phenyl-2-phenyl-2-(phenylthio)thioacetat (2):



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 $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}^-$, die den erwarteten Phenylessigsäure-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 ν_{CO} -Bande des Thioesters bei 1690 (vs) cm^{-1} und typische Phenylabsorptionen (980 s, 750 vs, 725 s, 690 s cm^{-1}). Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4) findet man ein Multiplett bei $\delta = 7.2$ für die drei Phenylgruppen sowie ein Singulett bei $\delta = 5.0$ für das Methinproton. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) treten neben den Multipletts der Ringkohlenstoffatome im Bereich $\delta = 128.38$ bis 134.62 die zwei Singuletts des α -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 Methyllithium und tropft die entstehende Thiophenolat-Lösung bei -20°C unter Rühren zu 3.3 g (10 mmol) (1) in 150 ml Ether. Nach 2 h wird das Lösungsmittel bei 20°C abgezogen und der braune Rückstand in 100 ml Ether mit 25 ml 4N HCl während 15 min gerührt. Die Etherphase wird abgetrennt, mit NaHCO_3 -Lösung entsäuert, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft. Chromatographie des Rohprodukts an Silicagel mit Ether/Pentan ($1:10$) und zweimaliges Umkristallisieren aus Pentan ergibt (2) in analysenreinen, farblosen Nadeln, $\text{Fp} = 70^\circ\text{C}$. 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. B 32, 713 (1977).

Lithium-[bis(trimethylsilyl)methylen]diphenylphosphoranid, ein Baustein für die Synthese von Bis(methylenphosphoranen)^[1]

Von Rolf Appel und Gerhard Haubrich^[*]

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 Carbodiphosphorane (2) oder Doppel-Ylide (3) mit konju-

[*] Prof. Dr. E. O. Fischer, Dipl.-Chem. W. Röhl
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[*] Prof. Dr. R. Appel, Dipl.-Chem. G. Haubrich
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1