

kehrt sollten sich bei der Umsetzung von (*R*)-(–)-2-Methylbutyraldehyd mit (8) *anti*-Cram-Präferenz und chirale Steuerung wieder verstärken. In der Tat läßt sich aus den Daten der Umsetzung von racemischem (4) mit chiralem (8) eine entsprechende Selektivität von 20:1 ableiten! Insgesamt erkennt man, daß die Selektivität durch das chirale Reagens bisher nur zugunsten eines von zwei möglichen Diastereomen ausreichend erhöht werden konnte.

Weiterhin ist die *anti*-Cram-Präferenz bei der Umsetzung von (8) mit (4) bemerkenswert: Eine derartige *anti*-Cram-Präferenz wurde bisher nur bei der Addition von (*Z*)-Enolborinaten beobachtet^[3d], nicht jedoch bei der von Lithium-(*Z*)-enolaten^[3a]. Möglicherweise röhrt dies von den bei Bor-Reagentien kompakteren cyclischen Übergangszuständen^[10] her; Molekülmodelle zeigen, daß für (8) der *anti*-Cram-, für (5) der Cram-Übergangszustand weniger gehindert ist.

Eingegangen am 13. Dezember 1979 [Z 410]

- [1] C. Masamune, G. S. Bates, J. W. Corcoran, Angew. Chem. 89, 602 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 585 (1977).
- [2] Siehe z. B.: N. Trong-Anh, O. Eisenstein, Nouveau J. Chim. 1, 61 (1977), dort weitere Lit.
- [3] a) C. T. Buse, C. H. Heathcock, J. Am. Chem. Soc. 99, 8109 (1977); b) G. Schmid, T. Fukuyama, K. Akasaka, Y. Kishi, ibid. 101, 259 (1979), dort Fußnote 15; c) A. I. Meyers, D. M. Roland, D. L. Comins, R. Henning, M. P. Fleming, K. Shimizu, ibid. 101, 4732 (1979); d) M. Hirama, D. S. Garvey, L. D. L. Lu, S. Masamune, Tetrahedron Lett. 1979, 3937.
- [4] Das Prinzip der doppelten Stereodifferenzierung (Y. Izumi, A. Tai: Stereodifferentiating Reactions. Academic Press, New York 1977, S. 247) wurde kürzlich auf ein ähnliches Problem angewendet: C. H. Heathcock, C. T. White, J. Am. Chem. Soc. 101, 7076 (1979).
- [5] T. Herold, R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 90, 822 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 768 (1978); R. W. Hoffmann, W. Ladner, Tetrahedron Lett. 1979, 4653.
- [6] R. W. Hoffmann, H. J. Zeiß, Angew. Chem. 91, 329 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 306 (1979).
- [7] K. G. Hancock, J. D. Kramer, J. Organomet. Chem. 64, C29 (1974).
- [8] Der nach [9a] aus enantiomerenreinem (Mosher-Bestimmung [9b]) (*S*)-(–)-2-Methyl-1-butanol [$[\alpha]_D^{25} = -5.76^\circ$ (unverdünnt)] dargestellte Aldehyd zeigte einen Drehwert von [$[\alpha]_D^{25} = +32.5^\circ$ (unverdünnt) (34.5° [9a]). Reduktion mit BH_3/THF [9c] ergab wiederum enantiomerenreinen Alkohol.
- [9] a) W. Kirmse, H. Arold, Chem. Ber. 104, 1800 (1971); b) J. A. Dale, H. S. Mosher, J. Am. Chem. Soc. 95, 512 (1973); c) D. Enders, H. Eichenauer, Chem. Ber. 112, 2933 (1979).
- [10] D. A. Evans, E. Vogel, J. V. Nelson, J. Am. Chem. Soc. 101, 6120 (1979).

Perfluor- und Perchlordisulfen^[**]

Von Rolf Seelinger und Wolfgang Sundermeyer^[*]

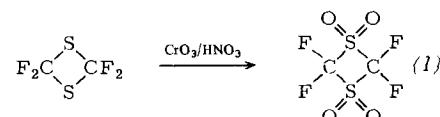
Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Während das zuerst durch Dehydrohalogenierung von Mesylchlorid mit Trimethylamin synthetisierte 1,3-Dithie-

[*] Prof. Dr. W. Sundermeyer, Dipl.-Chem. R. Seelinger
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

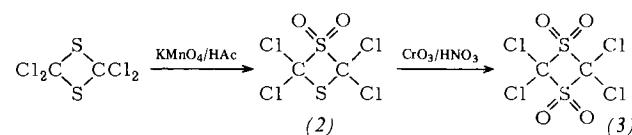
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

tan-1,1,3,3-tetraoxid („Disulfen“) schon länger bekannt ist^[11], war es bisher nicht gelungen, die entsprechende Perfluorverbindung (1) als kleinstes perfluoriertes cyclisches Disulfon zu erhalten^[2]. Nach erfolglosen Versuchen zur Elektrofluorierung von Disulfen^[3a] konnten wir nun 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (1) durch Umsetzung von Tetrafluor-1,3-dithietan mit überschüssigem Chromtrioxid in siegender rauchender Salpetersäure herstellen.



Das durch Sublimation isolierbare weiße kristalline Oxidationsprodukt ($\text{Fp} = 134^\circ\text{C}$, Subl.) hat einen eigenartig modigen Geruch. Die ungewöhnlich hohe Symmetrie des Moleküls (1) (planarer Ring, F- und O-Atome jeweils in einer Ebene senkrecht zueinander und zur Ringebene) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelt^[4] und erklärt den hohen Dampfdruck. Elementaranalyse, Massenspektrum ($m/e = 228, M^+$, 5%), $^{19}\text{F-NMR}$ - (Singulett bei $\delta = 95.9$ rel. CFCl_3 int.) und IR-Daten (1401 vs, 1255 vs, 1201 vs, 1174 vs, 853 vs, 718 s, 522 vs, 510 m und 482 cm^{-1} s) bestätigen die Konstitution der hydrolyseempfindlichen Verbindung, die sich in Tetrachlormethan, Eisessig und Acetonitril löst. Als Nebenprodukt der Synthese von (1) erhielten wir auch das 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,1-dioxid^[2].

Die analoge Umsetzung von Tetrachlor-1,3-dithietan (dimeres Thiophosgen) gelingt auf diese Weise wegen rascher Hydrolyse nicht, doch ergab die Reaktion mit Kaliumpermanganat in Eisessig das aus Petrolether umkristallisierte (Fp = 89.5°C) weiße, ebenfalls leicht zu sublimierende 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1-dioxid (2) mit 60% Ausbeute.



Aus dem 1,1-Dioxid (2) [Röntgen-Strukturanalyse^[4]; IR: 1372 vs (Sulfongruppe), 1180 vs, 873 m, 820 vs, 696 vs, 558 vs, 535 vs, 398 m und 355 cm^{-1} m] wird oberhalb 120°C Tetrachlorethylen abgespalten. Bei längerem Aufbewahren läßt sich die Bildung eines geringen Anteils des isomeren 1,3-Dioxids nachweisen (Massenspektrum; IR-Bande bei 1255 cm^{-1}), welches wir jedoch noch nicht rein isolieren konnten. Das nicht halogenierte 1,3-Dithietan-1,3-dioxid ist bekannt^[5].

(2) ist in rauchender Salpetersäure löslich und reagiert darin mit CrO_3 zum 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-

tetraoxid (3), einer weißen, kristallinen (aus Petrolether), leicht sublimierbaren Substanz ($F_p = 200^\circ\text{C}$, $K_p = 215^\circ\text{C}$). Auch die Struktur dieser Perchlorverbindung ist durch das IR-Spektrum (1383 vs, 1156 vs, 1050 m, 912 vs, 710 s, 569 vs, 480 vs, 404 m und 333 cm^{-1} s) und Röntgen-Strukturanalyse^[4] gesichert.

Aus Tetrabrom-1,3-dithietan^[6] erhielten wir durch Oxidation mit KMnO_4 in Eisessig das zu (2) homologe 1,1-Dioxid (4) mit 45% Ausbeute [IR: 1370 vs, 1162 vs, 740 m, 676 s, 550 s und 500 cm^{-1} s]; als Verunreinigungen treten hier 2,2-Dibrom-4-oxo-1,3-dithietan^[6] und CBr_4 auf. – (4) läßt sich analog (2) → (3) weiter in das bereits bekannte 2,2,4,4-Tetrabrom-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid^[1] umwandeln.

Arbeitsvorschrift

(1): Zu 15 g getrocknetem CrO_3 in 40 ml rauchendem HNO_3 läßt man innerhalb 2 h unter Rühren 8.3 g (F_2CS)₂ tropfen (Rückflußkühler: -15°C) und dampft nach 1 h unter Rückfluß am Hochvakuum ein. Aus dem Rückstand wird (1) durch Sublimation abgetrennt und gereinigt; Ausbeute 15%.

(2): Zu 15.8 g KMnO_4 in 80 ml Eisessig gibt man portionsweise 11.4 g gepulvertes (Cl_2CS)₂, so daß die Reaktionstemperatur 40°C nicht übersteigt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Gemisch auf Eis gegossen, der Niederschlag aus Petrolether umkristallisiert; Ausbeute 60%.

(3): Zu 10 g CrO_3 in 50 ml rauchendem HNO_3 werden 6.5 g (2) innerhalb 1.5 h bei maximal 40°C gegeben und 1 h weitergerührt. Man gießt auf Eis und kristallisiert den Niederschlag aus Petrolether um; Ausbeute 27%.

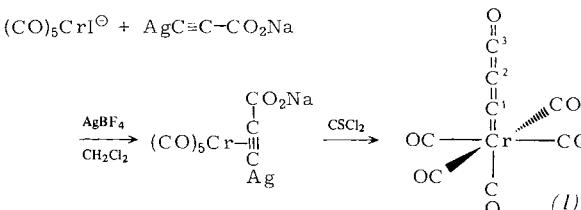
Eingegangen am 9. August,
ergänzt am 2. November 1979 [Z 411]

- [1] G. Opitz, H. R. Mohl, Angew. Chem. 81, 36 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 73 (1969).
- [2] R. A. Carboni, J. C. Kauer, US-Pat. 3058993 (1962); Chem. Abstr. 58, 5696 e (1963).
- [3] W. Sundermeyer, R. Seelinger, unveröffentlicht.
- [4] M. Ziegler, K. Weidenhammer, B. Balbach, unveröffentlicht.
- [5] E. Block, E. R. Corey, R. E. Penn, T. L. Renken, P. F. Sherwin, J. Am. Chem. Soc. 98, 5715 (1976).
- [6] G. Diderrich, A. Haas, M. Yazdanbakhsh, Chem. Ber. 110, 916 (1977).

Komplexstabilisierung von 3-Oxo-propadienyliden (C_3O) mit Pentacarbonylchrom(0)^[**]

Von Heinz Berke und Peter Härtner^[*]

Ein einfacher Zugang zu Metallkomplexen mit carbenanalogen Cumulen-Liganden ist über Propiolsäurederivate möglich^[1]. Uns ist jetzt die Synthese von Pentacarbonyl(3-oxo-propadienyliden)chrom(0) (1) gelungen.



[*] Dr. H. Berke, Dipl.-Chem. P. Härtner
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch Forschungsmittel der Universität Konstanz unterstützt.

Ausgehend von Pentacarbonyliodochromat und dem Silberacylid-Derivat des Natriumpropiolats wird nach der Methode von Connor et al.^[2] zunächst vermutlich ein π -Komplex (IR-spektroskopischer Hinweis) erhalten, den wir nicht isolierten, sondern mit Thiophosgen weiter umsetzten. Chromatographisch konnte aus dem Produktgemisch (1) in ca. 35% Ausbeute isoliert werden. Verluste bei der Reinigung durch die hohe Flüchtigkeit dieser schwarzvioletten, in kristallinem Zustand bei Raumtemperatur einige Zeit stabilen Verbindung ($Z_p = 32^\circ\text{C}$) sind kaum zu vermeiden. Die Struktur von (1) ergibt sich aus spektroskopischen Befunden und chemischer Charakterisierung.

Im IR-Spektrum (Lösung in *n*-Hexan) spricht die Absorption der Carbonylliganden für C_{4v} -Symmetrie [2074 w (A_1), 1977 s (E), 1971 cm^{-1} m (A_1)]. Eine weitere Bande bei 2028 cm^{-1} (s) ordnen wir der der ν_1 -Schwingung von freiem $\text{C}_3\text{O}^{[3]}$ äquivalenten Schwingung im Komplex (1) zu, die erwartungsgemäß längerwellig verschoben ist. In der Gasphase treten zwei intensitätsschwächere Absorptionen [2005 m (A_1), 2001 cm^{-1} s (E)] auf. Eine Bande, die der ν_2 -Schwingung des C_3O -Liganden zugeordnet werden könnte, wurde bisher nicht beobachtet. Aber auch bei Untersuchungen an freiem $\text{C}_3\text{O}^{[3]}$ sowie an Carbonylmethylverbindungen^[4] wurde diese Bande nicht gefunden.

Die ^{13}C -NMR-Daten von (1) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum von (1) bei -40°C in Diethylether rel. TMS.

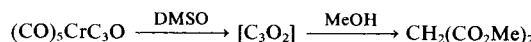
δ	CO_{cis}	CO_{trans}	C-1	C-2	C-3
	212.8	224.0	440.6	—	389.9

Die Werte von δCO_{cis} und δCO_{trans} sowie deren Differenz sind für eine Pentacarbonylchrom-Verbindung normal^[5]. Die vorläufige Zuordnung der beiden extremen Resonanzen zu C-1 und C-3 stützt sich auf die Ladungsverteilung für C_3O in (1) aus MO-Berechnungen nach der Extended-Hückel-Methode^[6].

Im Massenspektrum von (1) beobachtet man die sukzessive Abspaltung von drei CO-Gruppen ($m/e = 244 [\text{M}]^+$, 216 [$\text{M} - \text{CO}]^+$, 188 [$\text{M} - 2\text{CO}]^+$, 160 [$\text{M} - 3\text{CO}]^+$). Ein weiterer Fragmentierungspfad wird durch das Auftreten von $\text{Cr}(\text{CO})_6^+ = [\text{M} - \text{C}_2]^+$ und dessen CO-Abspaltungsserie angezeigt. Die Intensität des rein organischen Fragmentions $m/e = 76 [\text{C}_3\text{O}]^+$ hängt von der Ionenquellentemperatur ab; es verliert sukzessive Kohlenstoff.

In *n*-Hexan-Lösung zerstetzt sich (1) selbst bei 0°C noch merklich unter Entfärbung. Das metallhaltige Produkt $\text{Cr}(\text{CO})_6$ wird offenbar unter Verlust eines C_2 -Fragments gebildet, aus dem in bekannter Reaktionsweise^[7] stark ungesättigte organische Spezies (acetylenische und cumulenische IR-Banden) entstehen können.

Oxidation von (1) nach Casey et al.^[8] und Methanolysen führen nach



zu Malonsäuredimethylester (GC/MS-Analyse).

Unsere Befunde zeigen, daß das zum CO-Molekül cumulogen^[9] C_3O als Ligand stabil ist. Der Komplex (1) läßt sich somit in die Klasse von Koordinationsverbindungen einreihen, bei denen sonst nur in Tieftemperatur-Matrizes nachweisbare Partikel eine beträchtliche Stabilisierung erfahren.