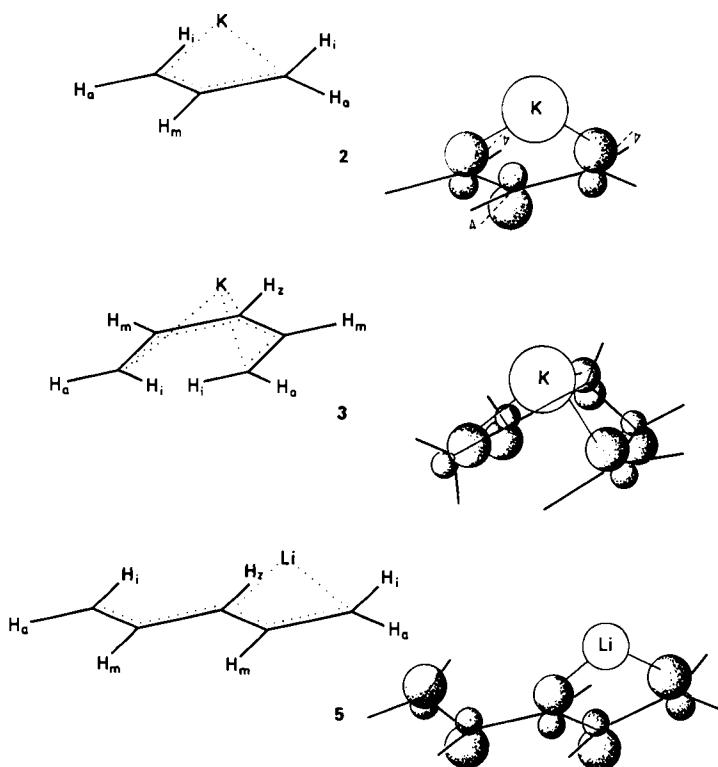


Tabelle 2. Chemische Verschiebungen $\delta(^{13}\text{C})$, rel. TMS, sowie $^{13}\text{C},^1\text{H}$ - und $^1\text{H},^1\text{H}$ -Kopplungskonstanten [Hz] einiger Pentadienylmetall-Verbindungen in Tetrahydrofuran. Vgl. dazu Formel 3 und 5 und Anmerkungen im Supplement.

Organometall	Konformation	$\delta(\text{C-3})$	$\delta(\text{C-2})$	$\delta(\text{C-1})$	C,H_i	C,H_i	C,H_m	H_i,H_i	H_i,H_m	H_m,H_i	H_m,H_m
Pentadienylolithium	„W“	87.3	144.0	66.0	153.8	146.5	134.2	141.6	2.7	9.0	15.3
Pentadienylkalium	„U“	79.6	137.5	78.7	154	154	136.7	156	2.5	10.5	16.0
(E)-Hexadienylkalium	„U“	74.3	136.3	75.4	150	150	143	152	2.5	10.0	15.5

Das *cis*-ständige Wasserstoffatom in der Endstellung und sein vicinaler Nachbar sind offenbar im Gegensinn aus der Kohlenstoff-Ebene gelenkt. Die großen H,H -Kopplungskonstanten lassen keine andere Deutung zu. Damit zeichnet sich eine einleuchtende Erklärung der merkwürdigen Faltung von Allyl- und Pentadienylalkalimetall-Strukturen ab. Das Metallatom betätigt eine bindende Wechselwirkung hauptsächlich mit den elektronenreichen, ungeradzahligen Stellungen des Liganden. Um die Bindung zu verstärken, wird dort π -Elektronendichte auf der metall-zugewandten Seite angehäuft. Zum Ausgleich werden die „nichtbindenden“ geradzahligen Stellungen in Gegenrichtung polarisiert: hier sammelt sich die größere Elektronendichte auf der metall-abgewandten Seite an. Aufgrund der elektrostatischen Abstoßung weichen die CH -Bindungen zu der von Elektronen entblößten Seite hin aus. Die ebenen Idealgestalten **a-d** gehen in die gefalteten Strukturen über:



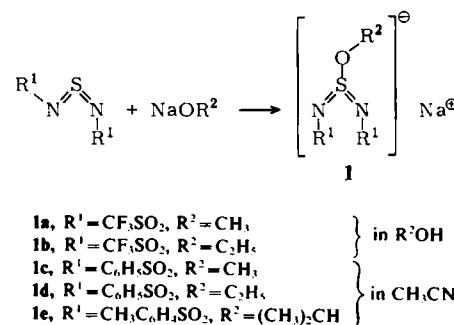
eingegangen am 14. Mai,
in geänderter Fassung am 10. Dezember 1981 [Z 1000]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 198-208

- [2] H. Günther: NMR-Spektroskopie, Thieme-Verlag, Stuttgart 1973, S. 365; NMR-Spectroscopy, Wiley, Chichester 1980, S. 375.
- [6] M. Schlosser, M. Stähle, *Angew. Chem.* 92 (1980) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 487; M. Stähle, M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* 220 (1981) 277.
- [8] H. Yasuda, M. Yamauchi, Y. Ohnuma, A. Nakamura, *Bull. Soc. Chim. Japan* 54 (1981) 1481.
- [10] H. Bosshardt, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2393.
- [11] R. B. Bates, D. W. Gosselink, J. A. Kaczynski, *Tetrahedron Lett.* 1967, 199, 205; M. Schlosser, G. Rauchschwalbe, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3258.

Synthese und Struktur von Schwefelanionen mit der Koordinationszahl 3**

Von *Herbert W. Roesky, Wilfried Schmieder, Wilhelm Isenberg, Dieter Böhler und George M. Sheldrick**

Beim Abbau von elementarem Schwefel in einem Lösungsmittel mit Nucleophilen werden keine Produkte mit Schwefel der Koordinationszahl 3 nachgewiesen. Im Gegensatz dazu reagiert der achtgliedrige Heterocyclus $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ mit Natriumalkoholat zu einem der wenigen Anionen mit dreifach koordiniertem Schwefel^[1]. Wir übertrugen diese Reaktion nun auf acyclische Schwefeldiimide^[4].

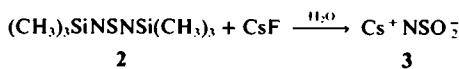


Die in 74-99% Ausbeute erhaltenen, sehr stabilen Anionen **1** bilden farblose, gegen Luftfeuchtigkeit wenig empfindliche Salze, die sich bei ca. 200 °C zersetzen.

Für die Einkristallstrukturanalyse wurde **1b** in das Tetraphenylphosphonium-Salz **1f** umgewandelt. Die Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1) ergab, daß die Einführung der Ethoxygruppe den S-N-Abstand von ca. 1.53 Å auf 1.609 Å (Mittelwert) vergrößert.

Die Stabilität der Anionen beruht im wesentlichen auf der Delokalisation der negativen Ladung über das $-\text{SO}_2-\text{NS}(\text{OR}^2)\text{NSO}_2$ -System. Dabei spielen die SO_2 -Gruppen eine wichtige Rolle. Versuche mit anderen Schwefeldiimiden, z. B. $\text{R}^1=\text{C}_6\text{F}_5$ oder $(\text{CH}_3)_3\text{C}$, verließen unübersichtlich und ergaben keine isolierbaren Salze mit stabilen Anionen.

Läßt man dagegen Bis(trimethylsilyl)schwefeldiimid **2** in CH_2Cl_2 mit CsF reagieren, das etwa 7% Wasser enthält, so entsteht das monomere Caesiumsalz **3** des Sulfonylimids:



Salze des Sulfonylimids sind bisher nur als Trimere isoliert worden.

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, W. Schmieder, W. Isenberg, Dr. D. Böhler, Prof. G. M. Sheldrick
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG unterstützt.

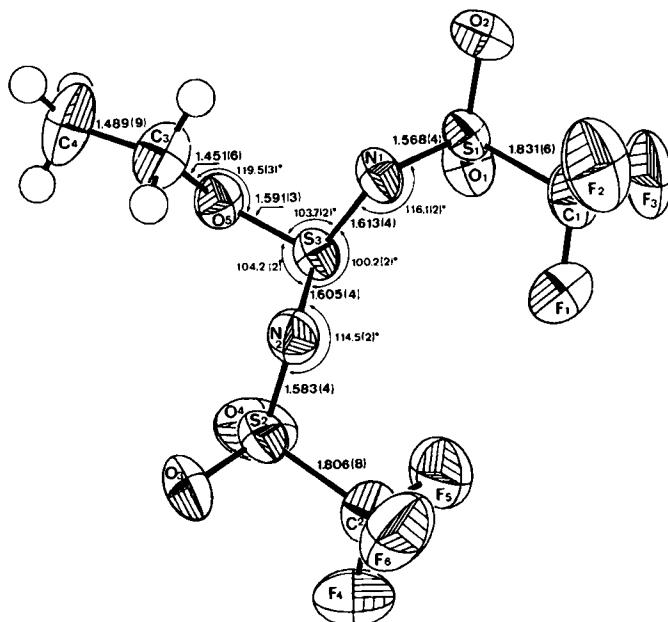


Fig. 1. Molekülstruktur von **1f** im Kristall; Kernabstände in Å; Standardabweichungen in Klammern. S(1,2)—O(1,2,3,4) 1.423; C—F 1.313 Å; NS(1,2)O 113.1; CS(1,2)O 103.8; CS(1,2)N 102.6; OSO 118.1° (alles Mittelwerte).

3, ein amorphes, hydrolyseempfindliches Pulver, ist in allen gängigen organischen Lösungsmitteln nahezu unlöslich. Zur Charakterisierung von **3** wurden die Salze $\text{Ph}_4\text{P}^+\text{NSO}_3^-$ **3a** und $\text{Ph}_3\text{PNPPh}_2^+\text{NSO}_3^-$ **3b** hergestellt; sie zeigen im Felddesorptions-Massenspektrum^[9] das Molekülion. – Alle neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse sowie IR-, ^1H - und ^{19}F -NMR-Messungen charakterisiert.

Eingegangen am 24. April 1980,
ergänzt am 8. Juli 1981 [Z 992]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 269–282

- [1] H. W. Roesky, M. Witt, B. Krebs, H. J. Korte, *Angew. Chem.* **91** (1979) 444; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 415.
 [4] J. Kuyper, K. Vrieze, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 64.
 [9] H. R. Schulten, F. W. Röllgen, *Angew. Chem.* **87** (1975) 544; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 561.

Effiziente Synthese von 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen, präparativ wertvollen [4 + 3]-Cycloaddukten**

Von **Baldur Föhlisch***, **Eberhard Gehrlach** und **Rolf Herter**

Die durch Cycloaddition von Allylium-2-olaten an Furan zugänglichen Titelverbindungen **2** haben sich als Edukte für den Aufbau von Naturstoffen und biologisch aktiven Analoga bewährt. Die Cycloaddukte mussten jedoch bisher nach aufwendigen Verfahren synthetisiert werden^[2a, 3a, 4, 5, 7]. Wir fanden nun eine Methode, nach der sich mit wohlfeilen Basen als Hilfsstoffen nicht nur α -Bromketone, sondern auch die billigeren und weniger zersetzbaren α -Chlorketone umsetzen lassen.

[*] Prof. Dr. B. Föhlisch, E. Gehrlach, Dr. R. Herter
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der
Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

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

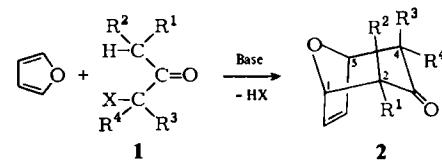
Die α -Halogenketone **1a–h** reagieren mit Furan in 2,2,2-Trifluorethanol (TFE), einem sehr schwach nucleophilen Solvens hoher Ionisationskraft, in Gegenwart von Triethylamin oder in situ erzeugtem Natrium-2,2,2-trifluorethanat zu 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen **2** (Tabelle 1).

Tabelle 1. 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-one **2** aus α -Halogenketonen **1** und Furan in TFE/Furan (1:1 v/v) bei Raumtemperatur mit Triethylamin (Verfahren A: Molverhältnis 1:2) oder Natriumtrifluorethanat (Verfahren B: Molverhältnis 1:1) als Base. Alle Produkte außer 2g sind bekannt.

Edukt 1	Ver- fahren	Reakt.- zeit	Produkt 2	Ausb. [%]	T [°C/Torr] [a] F_p [°C]
a	A	25 d	a	45	120–140/12
a	B	29 d	a	56	41–42
b	A	5 d	b [b]	77	120–140/12
b	B	6 d	b [b]	80	33–35
c	B	1 d	c = b [b]	93	
d	A	4 d	d	73	130–150/12
d	B	3 d	d	91	70–90/0.3
e	A	10 d	e = d	68	13–16
f	A	75 min	f	55	70–90/0.001 88–89
g	A	75 min	g [c]	52	90–120/0.001 88–89
h	A	1 d	h	84	60–70/0.002 43–44

[a] Kugelrohrtemperatur. [b] Das Produkt enthält maximal 6% der C-2/C-4-Epimere. F_p von isomerenreinem **2b**: 45–46°C. [c] ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 5.25 (s, 1-H, 5-H), 6.65 (s, 6-H, 7-H); IR (CHCl_3): 1765 cm^{-1} (C=O).

Die Ausbeuten sind gut, die Aufarbeitung ist sehr einfach. Die Bicyclen **2b–f** werden stereoselektiv gebildet. Durch Reduktion von **2f** oder **2g** mit dem Zn/Cu-Paar ist auch das unsubstituierte Keton **2**, $\text{R}^1\text{—R}^4=\text{H}$, in guter Ausbeute



R^1	R^2	R^3	R^4	X	R^1	R^2	R^3	R^4	X
a	CH_3	CH_3	H	H	e	CH_3	CH_3	H	CH_3
b	CH_3	H	H	CH_3	f	Cl	Cl	H	Cl
c	CH_3	H	H	CH_3	g	Cl	Cl	Cl	Cl
d	CH_3	H	CH_3	CH_3	h	H	— $(\text{CH}_2)_3$ —	H	Br

zugänglich. α -Chlorketone können nicht nur durch Chloration von Ketonen hergestellt, sondern auch durch CC-Verknüpfung aufgebaut werden. Dadurch werden der [4 + 3]-Cycloaddition von Allylium-2-olaten neue Anwendungen in der Synthese erschlossen.

Eingegangen am 21. April 1981 [Z 993]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 241–249

- [2] a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **85** (1973) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **12** (1973) 819.
 [3] a) H. Takaya, S. Makino, Y. Hayakawa, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1755.
 [4] J. Mann, A. A. Usmani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1119.
 [5] H. Sakurai, A. Shirata, A. Hosomi, *Angew. Chem.* **91** (1979) 178; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 163.
 [7] H. M. R. Hoffmann, J. Matthei, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3837.