

Die Produkte wurden durch Vakuum-Feinfraktionierung an 1 m-Spaltrohrkolonnen in Reinheiten von über 99% erhalten und mittels $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ -, IR- und Massenspektroskopie sowie anhand der in Tabelle 1 angegebenen physikalischen Daten identifiziert.

Tabelle 1. Physikalische Daten von 1–14.

	n_{D}^{20}	gemessen	α_D^{20}	Literaturangaben
1	1.5050	+ 70.9	+ 69.1	[6]
2	1.5028	- 91.7	- 90.0	[6]
3	1.4965	+ 10.9	+ 10.7	[7]
4	1.4939	- 51.2	—	
5	1.5022	+ 142.0	+ 133.8	[8]
6	1.5050	+ 64.1	+ 48.4 [a]	[9]
7	1.5096	+ 99.2	+ 86.2	[10]
8	1.5228	+ 3.7	+ 41.3 [a]	[11]
9	1.5230	- 65.1	- 96.0 [a]	[12]
10	1.5285	+ 39.2	—	
11	1.5049	+ 44.2	+ 43.1	[13]
12	1.4931	+ 27.7	+ 31.3	[14]
13	1.4992	- 124.7	- 125.0 [b]	[15]
14	1.5009	- 34.4	- 40.6 [a]	[3]

[a] Spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20}$. [b] Für optisch reines 13 berechnet.

Arbeitsvorschrift

Alle Arbeiten werden unter Argon, mit sauerstoff- und wasserfreien Lösungsmitteln und über NaAlEt_4 destillierten Substraten durchgeführt.

Zur Herstellung der Katalysatoren wird basisches Al_2O_3 (Alumina Woelm® B-Super I) im Vakuum (1 Torr) bei 200°C getrocknet und dann mit 2 bis 10 Gew.-% Natrium oder Kalium bis zum Erkalten kräftig gerührt. Man erhält gleichmäßig gefärbte, rieselfähige Pulver, die nicht pyrophor sind, sich aber bei Zutritt von Luft oder Wasser sofort entfärben und ihre Aktivität verlieren. $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ist hell- bis dunkelgrau, $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hell- bis tieflau; die Farbintensität nimmt mit steigendem Alkalimetallgehalt deutlich zu.

Zur Isomerisierung oder Dehydrierung werden 5 bis 10 Gew.-% Katalysator zu den Sesquiterpenkohlenwasserstoffen gegeben und die Suspension unter den angegebenen Bedingungen mehrere Stunden kräftig gerührt. Der Verlauf der Reaktion wird gaschromatographisch bis zum Endpunkt verfolgt. Anschließend destilliert man die Reaktionsprodukte im Ölumpenvakuum vom Katalysator ab.

Abweichend davon werden bei der Umwandlung von 3 in 4 pro mol 3 200 mL *n*-Hexan und 400 g $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (10% K) zugegeben, nach Beendigung der Reaktion wird vom Katalysator abfiltriert und der Rückstand zweimal mit *n*-Hexan gewaschen.

Eingegangen am 14. November 1984,
ergänzt am 20. Februar 1985 [Z 1069]

[1] Zusammenfassung vgl. H. Pines, W. M. Stalick: *Base-Catalyzed Reactions of Hydrocarbons and Related Compounds*. Academic Press, New York 1977.

[2] Im Gegensatz zur säurekatalysierten Isomerisierung von 11 (Zusammenfassung vgl. S. Dev, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* 40 (1981) 49) weist das in Gegenwart von $\text{Na}/\text{Al}_2\text{O}_3$ hergestellte 13 $[\alpha]_D^{20} = -134.3$ eine bedeutend höhere Enantiomerenreinheit auf. Wie wir zeigen konnten, hat enantiomerenreines 13 eine spezifische Drehung $[\alpha]_D^{20} = -159.9$.

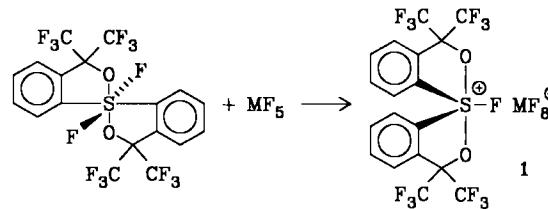
[3] H. R. Shitole, P. Vyas, U. R. Nayak, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2411.

- [4] H. R. Shitole, V. S. Dalavoy, V. B. Deodhar, U. R. Nayak, K. R. Acharya, S. S. Tavale, T. N. Guru Row, V. P. Kamat, S. K. Paknikar, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4739.
- [5] R. Rienäcker, unveröffentlicht.
- [6] P. Tesnelle, P. Teisseire, *Recherche* 17 (1969) 121.
- [7] G. Büchi, S. W. Chow, T. Matsuura, T. L. Popper, H. H. Rennhard, M. Schach von Wittenau, *Tetrahedron Lett.* 1959, 14.
- [8] C. Ehret, G. Ourisson, *Tetrahedron* 25 (1969) 1795.
- [9] N. P. Kirgalow, *Zh. Obshch. Khim.* 19 (1949) 2127.
- [10] V. Herrou, V. Sykova, *Tetrahedron* 4 (1958) 246.
- [11] K. D. Croft, E. L. Ghisalberti, C. H. Hocart, P. H. Jefferies, C. L. Raston, A. H. White, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1977, 1267.
- [12] N. H. Andersen, D. D. Syrdal, C. Graham, *Tetrahedron Lett.* 1972, 903.
- [13] U. R. Nayak, S. Dev, *Tetrahedron* 8 (1960) 42.
- [14] U. R. Nayak, S. Dev, *Tetrahedron Lett.* 1963, 243.
- [15] R. Ranganathan, S. Dev, *Tetrahedron* 26 (1970) 621.

Das Salz $(\text{CH}_3)_2\text{NSF}_4^{\oplus}\text{AsF}_6^{\ominus}$ – Synthese und Stabilität eines einfachen pentakoordinierter Schwefel(vi)-Kations**

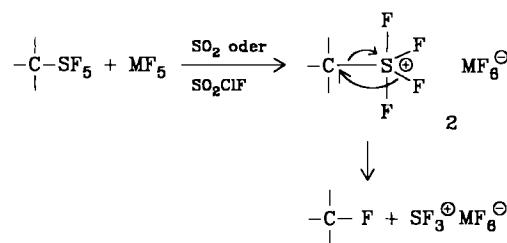
Von Thomas Meier und Rüdiger Mews*

Während pentakoordinierte Phosphorane gut untersucht sind^[1,2], liegen kaum Hinweise über die isoelektronischen pentakoordinierten Schwefel(vi)-Kationen^[3–6] vor, die auch als „Persulfuranonium“^[3,4] oder „Persulfonium“^[5,6]-Ionen bezeichnet werden. Bisher sind nur die Salze **1a,b** mit einem derartigen Ion beschrieben worden^[5,6], der Chelatligand soll für seine Stabilität entscheidend sein^[4].



1a, M = P; **1b**, M = As

Die S-Alkylsalze **2**^[3,4] konnten nur bei tiefen Temperaturen (-100 bis -40°C) NMR-spektroskopisch in Lösung nachgewiesen werden. Bei höheren Temperaturen zersetzen sie sich rasch.

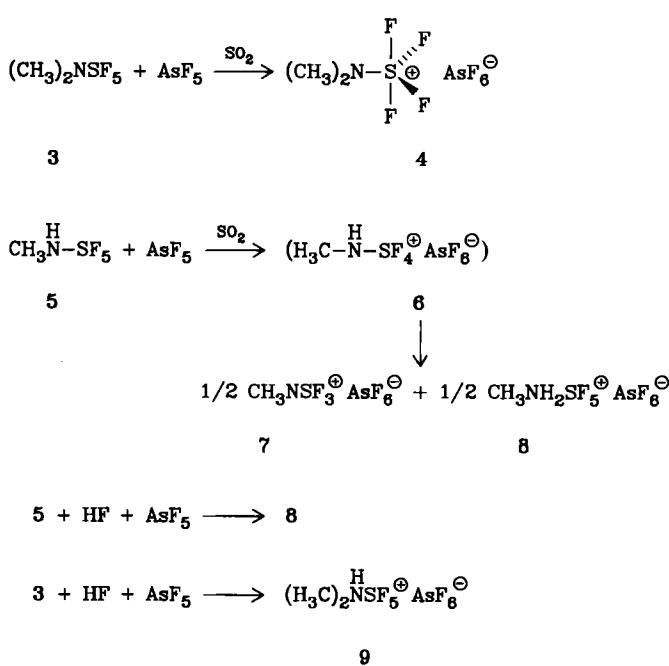


Bei den zu **2** analogen Aminoderivaten wie **4** ist ein entsprechender Zerfall nicht möglich, zudem sollten Dialkylaminogruppen das kationische Zentrum stabilisieren. So reagiert **3**^[7] mit AsF_5 in flüssigem SO_2 bei Raumtemperatur quantitativ zum außerordentlich stabilen Salz **4**^[8]. Das aus **5**^[9] erwartete Salz **6** mit einer Monoalkylaminogruppe

[*] Prof. Dr. R. Mews, Dipl.-Chem. T. Meier
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

ist nicht beständig und zerfällt zu **7**^[10] und **8**^[11]. In den Aminoschwefelpentafluoriden **5** und **3** ist der Stickstoff noch basisch^[12], wie die Bildung von **8** bzw. **9**^[13] zeigt.



Als strukturelle Alternative zum Salz **4** ist das Addukt $\text{F}_5\text{S}(\text{CH}_3)_2\text{NAsF}_5$ denkbar. Den eindeutigen Beweis für die Bildung von **4** liefert das ^{19}F -NMR-Spektrum (Abb. 1), das bei tiefen Temperaturen die erwarteten 14 Linien des A_2B_2 -Aufspaltungsmusters zeigt. Die Septetts jeder Resonanz werden durch Wechselwirkung mit den sechs Protonen der Dimethylaminogruppe hervorgerufen. Die NMR-Daten (Tabelle 1) zeigen, daß das Kation in **4** am zentralen Schwefel trigonal-bipyramidal koordiniert ist. Die Dimethylaminogruppe sollte, wie in dem isoelektronischen Phosphoran $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_4$ ^[1, 2, 14, 15], eine der äquatorialen Positionen besetzen^[16].

Tabelle 1. ^{19}F - und ^1H -NMR-Daten für $(\text{CH}_3)_2\text{NSF}_5^{\oplus}$ (-55°C , 30proz. in $\text{SO}_2/\text{CDCl}_3/\text{CFCl}_3$; $\delta(^1\text{H})$ bezogen auf TMS) und $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_4$ (-90°C , Toluol, $\text{CFCl}_3(^1\text{F})$; Raumtemperatur, Reinsubstanz, TMS (^1H)) [14].

	$\delta(\text{F}_a)$	$\delta(\text{F}_e)$	$^2J(\text{F}_a\text{F}_e)$ [Hz]	$\delta(\text{CH}_3)$	$^4J(\text{HF})$ [Hz]
$(\text{CH}_3)_2\text{NSF}_5^{\oplus}$	63.77	61.60	220.6	3.76	4.0
$(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_4$	-59.0	-75.9	72	2.85	2.05

Im Gegensatz zu **4** wird in **2** für die unterschiedlichen Fluoratome des Kations nur ein Signal gefunden^[3, 4]. Bei den isoelektronischen Alkyltetrafluorophosphoranan RPF_4 läßt sich die intramolekulare Beweglichkeit nur dann so weit verlangsamen, daß für F_a und F_e getrennte Signale im ^{19}F -NMR-Spektrum beobachtet werden, wenn R die extrem sperrige $2,4,6(i\text{Bu})_3\text{C}_6\text{H}_2$ -Gruppe ist^[17]. Die in Tabelle 1 aufgeführten NMR-Daten zeigen, daß die Spektren der isoelektronischen Spezies $(\text{CH}_3)_2\text{NSF}_5^{\oplus}$ und $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_4$ einen ähnlichen Gang sowohl in den relativen chemischen Verschiebungen als auch in den Kopplungskonstanten zeigen. Die Zuordnung der Hochfeldesignale für F_e in **4** wurde in Analogie zum Phosphoransystem^[18, 19] vorgenommen. Im Gegensatz zu $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_4$ wird für **4** selbst bei Raumtemperatur für das Fluorsignal noch kein reines Septett gefunden. Die Aktivierungsbarriere für die Pseudoseptetts

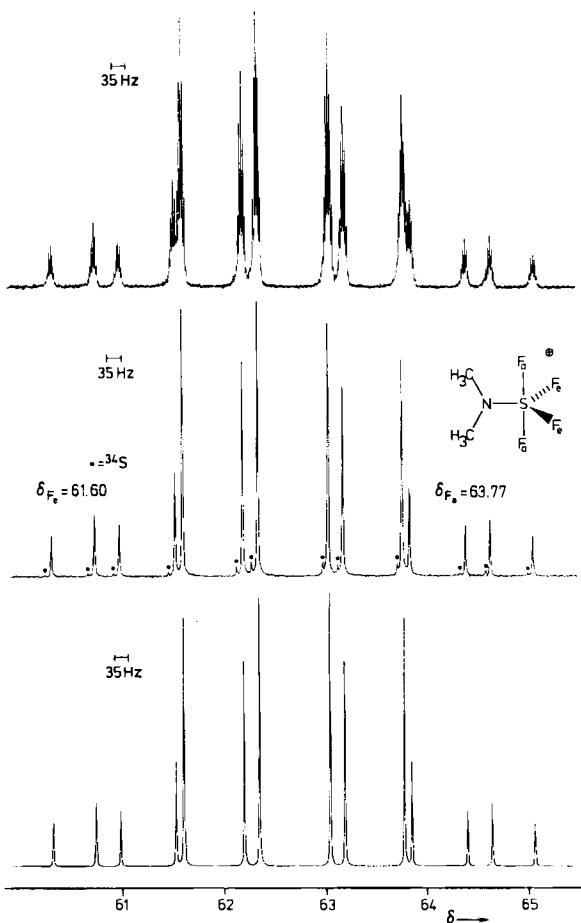


Abb. 1. Oben: ^{19}F -NMR-Spektrum des Kations in **4** (Bruker AM 250, -55°C , 30proz. in SO_2); Mitte: Wie oben, jedoch protonenentkoppelt; unten: berechnetes Spektrum.

tation liegt im Kation erheblich höher ($\approx 55 \text{ kJ/mol}$ bei einer abgeschätzten Koaleszenztemperatur von 35°C) als in der isoelektronischen Neutralverbindung (36.8 kJ/mol bei -85°C ^[15]). Die Tief temperaturspektren (-40°C) von **4** ergaben keine Hinweise auf eine Behinderung der Rotation um die S–N-Bindung. Das Aufspaltungsmuster des ^{13}C -NMR-Signals (62.89 MHz, TMS; $\delta = 50.6$, $^3J(\text{CF}_a) \approx 7$ Hz, $^3J(\text{CF}_e) \approx -1.7$ Hz)^[20] läßt sich als A-Teil eines AX_2Y_2 -Spinsystems interpretieren; bei Rotationsbehinderung wäre der Spektrentyp $\text{AXX}'\text{Y}_2$ zu erwarten.

Eingegangen am 2. Dezember 1984,
in geänderter Fassung am 29. Januar 1985 [Z 1095]

- [1] R. R. Holmes: *Pentacoordinated Phosphorus*, Bd. I, II, ACS Monograph 175, 176, Am. Chem. Soc., Washington D.C. 1980.
- [2] R. Schmutzler in V. Gutmann: *Halogen Chemistry*, Bd. II, Academic Press, New York 1967, S. 31ff.
- [3] G. Kleemann, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1096; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1037.
- [4] J. Wessel, G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2399.
- [5] R. S. Michalak, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5921.
- [6] R. S. Michalak, J. C. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1683.
- [7] R. Höfer, O. Glemser, *Z. Naturforsch.* B 30 (1975) 458.
- [8] Arbeitsvorschrift für **4**: In eine Glasbombe mit Teflonventil und Magnelehrstab kondensiert man bei -196°C 2.53 g (14.8 mmol) **3**, 2.77 g (16.3 mmol) AsF_5 und etwa 6 mL SO_2 . Anschließend wird das Reaktionsgemisch 2 h bei 20°C gerührt. Nach Entfernen der flüchtigen Produkte im Drehschieberpumpenvakuum bleiben in der Glasbombe 4.98 g (14.6 mmol, 98.6%) analysenreines **4** zurück, Sublimation 170°C . IR (KBr-F- bzw. Nujol-Verreibung zwischen NaCl- bzw. KBr-Platten) 3237 (sh), 3102 w (br), 1536 (w), 1484 m (br), 1460 (w), 1427 (w), 1377 (vw), 1274 (m), 1210 (m), 1140 (sh), 1089 s (br), 1038 (m), 928 (s), 906 (s), 879 (s), 859 (vw), 822 (m), 765 (w), 700 (vs), 639 (vw), 620 (w), 548 (s), 514 (s), 502 (vw), 479 (m), 397 cm^{-1} (m).

- [9] R. Bartsch, H. Henle, T. Meier, R. Mews, unveröffentlicht.
- [10] R. Mews, *Angew. Chem.* 90 (1978) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 530.
- [11] **8**: farbloser Festkörper, Zers. 66°C. NMR-Daten: $^{19}\text{F-NMR}$ (235.35 MHz, $\text{SO}_2/\text{CFCl}_3$, -70°C): $\delta = 65.74$ (J_{HF} 155.3 Hz, SF_4), 54.35 (SF); $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, SO_2): $\delta = 3.45$ (quint. J_{HF} 1.2 Hz, CH_3), 8.82 (s, NH_2).
- [12] Vgl. auch H. Henle, R. Hoppenheit, R. Mews, *Angew. Chem.* 96 (1984) 509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 507; D. D. Des Marteau, W. Y. Lam, B. A. O'Brien, S.-C. Chang, *J. Fluorine Chem.* 25 (1984) 387.
- [13] NMR-Daten für **9**: $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 57.49$ (J_{HF} 152.2 Hz, SF_4), 55.88 (SF); $^1\text{H-NMR}$ (-40°C): $\delta = 3.48$ (quint. J_{HF} 2.1 Hz, CH_3), 8.91 (s, NH).
- [14] R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 2687.
- [15] M. Eisenhut, H. L. Mitchell, D. D. Traficante, R. J. Kaufman, J. M. Deutch, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5385.
- [16] In den durch Elektronenbeugung untersuchten pentakoordinierten Dimethylamino-perfluor-Derivaten $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_4$ (L. V. Vilkov, V. C. Mastrjakov, H. J. Sagova: *Bestimmung des geometrischen Baus freier Moleküle*, Ausgabe Chemie, Leningrad 1978, S. 178/79 (russisch)) und $(\text{CH}_3)_2\text{NSF}_3$ (H. Oberhammer, R. Mews, H. Henle, unveröffentlicht) steht die planare $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe nahezu senkrecht zur Äquatorebene.
- [17] R. Appel, L. Krieger, *J. Fluorine Chem.* 26 (1984) 445.
- [18] E. L. Muettteries, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1298.
- [19] E. L. Muettteries, W. Mahler, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 613.
- [20] Wir danken W. Zolke für die Aufnahme und Simulation der NMR-Spektren.

Stark bevorzugte Alkylierung und Carbonylolefinition von α - und β -Hydroxycarbonylverbindungen durch Organoübergangsmetallreagentien in Konkurrenzversuchen mit entsprechenden OH-freien Verbindungen**

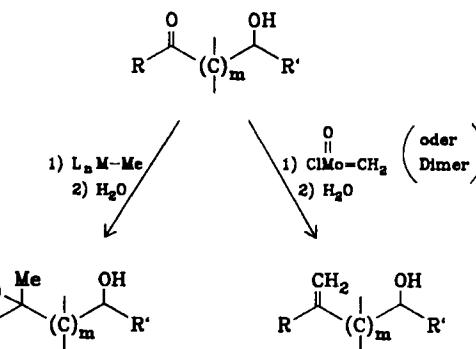
Von Thomas Kauffmann*, Thomas Möller,
Heidi Rennefeld, Siegfried Welke und Raphael Wieschollek

Die funktionellen Gruppen organischer Verbindungen haben in der Regel einsame Elektronenpaare oder π -Elektronenpaare und sind daher fast durchweg potentielle Liganden für Metalle mit leeren d-Orbitalen. Somit ist zu erwarten, daß Alkylübergangsmetallkomplexe, die sich gegenüber einzelnen elektrophilen funktionellen Gruppen sehr selektiv erwiesen haben^[2], auch mit bestimmten Gruppierungen funktioneller Gruppen hochselektiv reagieren („Gruppierungsselektivität“).

Bei der Alkylierung von Alkoxy- und einigen Hydroxycarbonylverbindungen mit Alkyltitan- und -zirconiumverbindungen lässt die hohe Diastereoselektivität auf Chelatkontrolle schließen^[1,3,4]; die Reagentien werden also während des Alkylierungsprozesses an den Sauerstoff der Alkoxy- bzw. Hydroxygruppe fixiert. Wir vermuteten daher, daß Ketone und Aldehyde, die in der Nachbarschaft zur Carbonylgruppe eine Sauerstoffdonorgruppe enthalten, durch Alkylübergangsmetallverbindungen schneller als entsprechende Ketone und Aldehyde angegriffen werden, denen eine solche Donorgruppe fehlt.

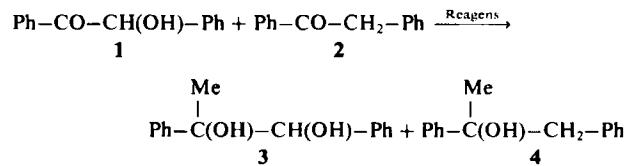
Da die Metall-Kohlenstoff-Bindung in Alkylchrom- und -titanverbindungen gegen Hydroxygruppen überraschend resistent ist^[1], haben wir in Konkurrenzversuchen geprüft, ob α - und β -Hydroxyketone von solchen Reagentien besonders leicht alkyliert werden. Entsprechende Versuche wurden auch mit dem Carbonylolefinitionsreagens

$\text{ClMo}(\text{O})=\text{CH}_2$ durchgeführt, das gegen Hydroxygruppen besonders resistent ist^[5]. Wir fanden dabei erwartungsgemäß chemoselektive Methylierungen und Carbonylolefinitionen nach dem allgemeinen Schema 1 (in der Regel setzte man bei -60°C um und erwärmte das Reaktionsgemisch in ca. 12 h auf Raumtemperatur).



Schema 1. m = 0, 1.

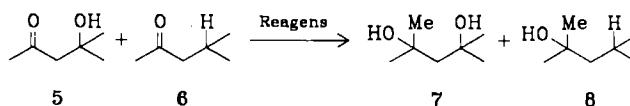
Vermutlich spielt bei diesen Reaktionen die Fixierung des Metallatoms an die Hydroxygruppe eine wesentliche Rolle. Die aktivierende Wirkung des -I-Effekts der Hydroxygruppe von 1 sowie die mögliche Desaktivierung von 2 durch Enolatbildung müssen allerdings auch berücksichtigt werden.



Schema 2. Ausbeuten siehe Tabelle 1 [6].

Tabelle 1. Konkurrenzversuche nach Schema 2.

Reagens	Molverhältnis Substrate : Reagens	Ausbeute [%]		Rückgewinnung [%]	
		3	4	1	2
$\text{Cl}_2\text{Cr}-\text{Me}$	1:1:1	40	0	52	96
$\text{Cl}_2\text{Cr}-\text{Me}$	1:1:2	52	0	36	99
$(i\text{PrO})_3\text{Ti}-\text{Me}$	1:1:2	56	0	—	89
$\text{IMg}-\text{Me}$	1:1:1	15	20	67	75
$\text{IMg}-\text{Me}$	1:1:2	38	29	58	61
$\text{Li}-\text{Me}$	1:1:2	23	41		



Schema 3. Ausbeuten siehe Tabelle 2 [6].

Tabelle 2. Konkurrenzversuche nach Schema 3.

Reagens	Molverhältnis Substrate : Reagens	Ausbeute [%]		Rückgewinnung [%]	
		7	8	5	6
$\text{Cl}_2\text{Cr}-\text{Me}$	1:1:1	31	1	41	84
$\text{Cl}_2\text{Cr}-\text{Me}$	1:1:2	50	1	29	80
$(i\text{PrO})_3\text{Ti}-\text{Me}$	1:1:2	42	1	—	80
$\text{IMg}-\text{Me}$	1:1:1	13	22	65	70