

lust von OH° und OD° beobachten lassen. Würde hingegen $\mathbf{6a}^{\bullet\bullet}$ erzeugt, so sollte, wenn beide Isomere durch beträchtliche Barrieren getrennt sind, ausschließlich OD° eliminiert werden. Die Annahme einer beträchtlichen Barriere, die eine rasche Gleichgewichtseinstellung $\mathbf{5a}^{\bullet\bullet} \rightleftharpoons \mathbf{6a}^{\bullet\bullet}$ verhindert, ist gerechtfertigt: ab initio-MO-Berechnungen^[4] (UHF) 6-31G*//6-31G*+ZPVE) belegen, daß $\mathbf{5}^{\bullet\bullet}$ wohl um 37.3 kcal mol⁻¹ stabiler ist als $\mathbf{6}^{\bullet\bullet}$, bei der Umlagerung $\mathbf{6}^{\bullet\bullet} \rightarrow \mathbf{5}^{\bullet\bullet}$ allerdings eine Barriere von 44.5 kcal mol⁻¹ überwunden werden müßte.

Das experimentelle Resultat (Abb. 1c, d) ist eindeutig. Unter Stoßanregung (collisional activation, CA) entstehen sowohl m/z 65 (Verlust von OD°) als auch m/z 66 (OH° -Eliminierung), was bedeutet, daß bei der dissoziativen Ionisierung von $\mathbf{4a}$ das Radikalkation der schwefligen Säure $\mathbf{5a}^{\bullet\bullet}$ erzeugt wird^[5]. Da die aus $\mathbf{3}$ und $\mathbf{4}$ entstandenen Ionen $\text{H}_2\text{SO}_3^\bullet$ in allen massenspektrometrischen Eigenschaften identisch sind, muß ferner geschlossen werden, daß die doppelte Ethylen-Eliminierung aus Diethylsulfit $\mathbf{3}$ ebenfalls zu $\mathbf{5}^{\bullet\bullet}$ führt^[6].

Bei der Neutralisation-Reionisation von $\mathbf{5}^{\bullet\bullet}$ bzw. $\mathbf{5a}^{\bullet\bullet}$ unter NRMS-Bedingungen erhält man die in Abbildung 1b bzw. 1d wiedergegebenen Spektren, die keiner ausführlicheren Interpretation bedürfen. Die „Survivor“-Signale bei m/z 82 bzw. m/z 83 belegen, daß bei der Neutralisation von $\mathbf{5}^{\bullet\bullet}$ bzw. $\mathbf{5a}^{\bullet\bullet}$ Neutralteile mit einer Lebensdauer $t > 10^{-5}$ s erzeugt worden sind^[7]. Der schon erwähnte Isotopieeffekt (vgl. auch^[5]) favorisiert auch im NRMS-Experiment die Abspaltung von OH° gegenüber OD° . Daß das Neutralmolekül $\mathbf{6}$ wiederum keine Rolle spielt, wird nicht nur durch den kompetitiven Verlust von $\text{OH}^\circ/\text{OD}^\circ$ belegt, sondern auch durch MO-Rechnungen erhärtet (RHF/6-31G*//6-31G*+ZPVE): $\mathbf{6}$ ist nach diesen Rechnungen um 16.8 kcal mol⁻¹ weniger stabil als schweflige Säure $\mathbf{5}$, und die Übergangsstruktur TS $\mathbf{5}/\mathbf{6}$ ist um 88.0 kcal mol⁻¹ energiereicher als $\mathbf{5}$.

Fazit: Schweflige Säure $\mathbf{5}$ und ihr Radikalkation $\mathbf{5}^{\bullet\bullet}$ sind in der Gasphase stabil. Die in Lösung beobachtete „Nichtexistenz“ von H_2SO_3 spiegelt keine intrinsische Instabilität wider, sondern ist, wie auch bei Kohlen- und Carbaminsäure, das Resultat bimolekularer Reaktionen.

Eingegangen am 27. Juli 1988 [Z 2890]

[1] a) N. N. Greenwood, A. Earnshaw: *Chemistry of the Elements*, Pergamon Press, Oxford 1985; b) R. Steudel: *Chemie der Nichtmetalle*, de Gruyter, Berlin 1974; c) S. Hauptmann: *Organische Chemie*, Verlag H. Deutsch und Thun, Frankfurt/Main 1985; d) Gmelin *Handbuch der Anorganischen Chemie: Kohlenstoff*, Teil C3, Verlag Chemie, Weinheim 1973; e) D. C. Frasco, *J. Chem. Phys.* 41 (1964) 2134; f) A. Müller, B. Krebs: *Studies in Inorganic Chemistry, Sulfur*, Elsevier, Amsterdam 1984.

[2] a) J. K. Terlouw, C. B. Lebrilla, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 354; b) K. J. van den Berg, C. B. Lebrilla, J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Chimia* 41 (1987) 122.

[3] a) C. Wesdemiotis, F. W. McLafferty, *Chem. Rev.* 87 (1987) 485; b) J. K. Terlouw, H. Schwarz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 805.

[4] Stationäre Produkte wurden eindeutig als Minima oder Übergangsstrukturen (TS) charakterisiert. Geometriedaten werden auf Anfrage zur Verfügung gestellt. Die $\langle S^2 \rangle$ -Werte, deren Abweichung vom Erwartungswert $\langle S^2 \rangle = 0.75$ als Güte für UHF-Rechnungen angesehen werden kann, betragen für $\mathbf{5}^{\bullet\bullet}$: 0.76, $\mathbf{6}^{\bullet\bullet}$: 0.76 und für die Übergangsstruktur TS $\mathbf{5}^{\bullet\bullet}/\mathbf{6}^{\bullet\bullet}$: 0.84.

[5] Das Signalverhältnis m/z 65 zu m/z 66 kann nicht zur direkten Abschätzung des Isotopieeffektes der OD° - bzw. OH° -Abspaltung herangezogen werden. Dies hängt damit zusammen, daß 1) die D-Einbauteile bei $\mathbf{4a}$ höchstens 50% beträgt und 2) m/z 83 nicht isotopenrein, sondern eine Mischung von $\mathbf{5a}^{\bullet\bullet}$ ($\text{H}_2\text{S}, \text{O}_2$) und $(\text{H}_2, \text{S}, \text{O}_3)^\bullet$ ist. $\text{H}_2\text{SO}_3^\bullet$ entsteht durch C_2H_4 -Verlust aus protoniertem $\mathbf{4}$. Halbquantitative Korrekturen weisen darauf hin, daß das Signal bei m/z 65 zu 30–40% auf eine H_2O -Abspaltung aus $\text{H}_2\text{SO}_3^\bullet$ zurückzuführen ist. Stellt man dies in Rechnung, dann erhält man einen Isotopieeffekt $k_{\text{OH}}/k_{\text{OD}} = 1.4$ für den Zerfall von $\mathbf{5a}^{\bullet\bullet}$.

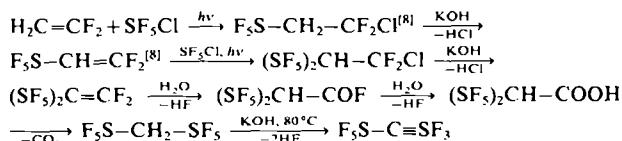
- [6] Ob die mit der Reaktion $\mathbf{3}^{\bullet\bullet} \rightarrow \mathbf{5}^{\bullet\bullet} + 2\text{C}_2\text{H}_4$ gekoppelten H-Übertragungen nach einem Vier- oder Sechszentrenmechanismus erfolgen, könnte nur durch ein aufwendiges Doppelmarkierungsexperiment entschieden werden. Für die Frage, ob $\mathbf{5}^{\bullet\bullet}$ oder $\mathbf{6}^{\bullet\bullet}$ entsteht, ist dieser Aspekt belanglos.
- [7] Es ist darauf hinzuweisen, daß $\text{H}_2\text{SO}_3^\bullet$ bei der Neutralisation *keine* detektierbaren Radikale $\text{H}_2\text{SO}_3^\bullet$ mit einer Lebensdauer $t > 10^{-5}$ s liefert. Ob dieser Befund eine inhärente Instabilität von $\text{H}_2\text{SO}_3^\bullet$ bedeutet oder, was eher zu vermuten ist, bei der vertikalen Neutralisierung hoch angeregtes, kurzebiges $\text{H}_2\text{SO}_3^\bullet$ durchlaufen wird, bleibt offen. Wichtig im vorliegenden Zusammenhang ist aber, daß das Signal bei m/z 83 in Abb. 1d *nicht* auf $\text{H}_2\text{SO}_3^\bullet$ zurückzuführen ist.

Die SF_5 -Einheit als sterische Schutzgruppe; Synthese und Struktur von $\text{F}_5\text{S}-\text{C}\equiv\text{SF}_3^{**}$

Von Rolf Gerhardt, Thomas Grelbig, Jürgen Buschmann, Peter Luger und Konrad Seppelt*

Überraschenderweise hat $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{SF}_3^{[1a]}$ im festen Zustand einen Winkel von 171.5 (2.0) $^\circ$ am zentralen Kohlenstoffatom^[1b], im Gaszustand ist es sogar noch stärker gewinkelt: 155.0 (3.0) $^\circ$ ^[2]. Ab-initio-Berechnungen^[2-4] unter Einschluß der Konfigurationswechselwirkung ergaben, daß das Moleköl dem Abknicken bis zu 140 $^\circ$ keinen nennenswerten Widerstand entgegengesetzt und daß das Energiedatum möglicherweise tatsächlich nicht bei 180 $^\circ$ liegt^[2]. Angesichts dieses ungewöhnlichen Verhaltens schien es sehr erstrebenswert, wenigstens eine weitere Verbindung mit einer Schwefel-Kohlenstoff-Dreifachbindung zu synthetisieren, um festzustellen, ob die Nichtlinearität von $\text{F}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$ ein Sonderfall ist oder nicht^[5]. Aber die Notwendigkeit zur sterischen und vermutlich auch elektronischen Stabilisierung der Schwefel-Kohlenstoff-Dreifachbindung schränkt die Zahl der möglicherweise stabilen Verbindungen $\text{R}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$ sehr ein. Wir beschreiben hier die vielstufige Synthese von $\text{F}_5\text{S}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$ und seine Kristallstrukturanalyse bei –168 $^\circ\text{C}$.

Da die $\text{C}\equiv\text{SF}_3$ -Gruppe in einem letzten Schritt aus einer CH_2-SF_3 -Gruppe entstehen sollte, bedurfte es einer Verbindung, die zwei SF_3 -Gruppen an einem Kohlenstoffatom trägt. Diese konnte durch zweimalige SF_5Cl -Addition an 1,1-Difluorethene erhalten werden (Schema 1). Die Additionsrichtung von SF_5Cl ist – entsprechend dem Radikalmechanismus – beide Male eindeutig^[6, 7].



Schema 1. Synthese von $\text{F}_5\text{S}-\text{C}\equiv\text{SF}_3$.

Das Zwischenprodukt $(\text{SF}_5)_2\text{CH}-\text{CF}_2\text{Cl}$ tritt selbst oberhalb Raumtemperatur als zwei Konformere auf. Dies ist zweifellos eine Folge der Rotationshinderung durch die beiden starren, quadratisch-pyramidalen SF_5 -Gruppen. Das Energieprofil der Rotation um die C–C-Bindung

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. R. Gerhardt, T. Grelbig
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36, D-1000 Berlin 33

Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger
Institut für Kristallographie der Freien Universität
Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

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

kann aus der Temperaturabhängigkeit der NMR-Spektren abgeleitet werden (Abb. 1).

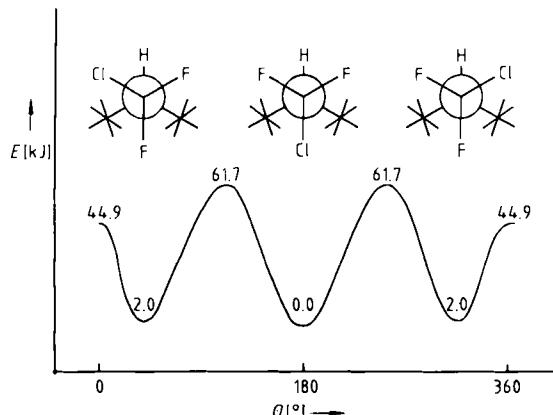


Abb. 1. Energieprofil der Rotation um die C-C-Bindung in $(SF_3)_2CH-CF_2Cl$. Die Energien wurden nach bekannten Verfahren aus den temperaturabhängigen ^{19}F -NMR-Spektren errechnet [9].

Hydrolysen von 1,1-Difluorethenen sind in Einzelfällen bekannt^[10]; Säurefluorid und Säure können hier als Intermediate isoliert werden. Der entscheidende Schritt in der Synthese gemäß Schema 1 ist die doppelte HF-Eliminierung aus $F_5S-CH_2-SF_5$ zu $F_5S-C\equiv SF_3$. $F_4S=C=SF_4$ wird (leider) nicht beobachtet. Pentafluorthiomethylidinschweifeltrifluorid ist eine farblose Flüssigkeit, die bereits bei $-78^\circ C$ im Vakuum flüchtig ist und sich oberhalb dieser Temperatur langsam, bei Raumtemperatur schnell zu noch unbekannten Verbindungen zersetzt. Die Existenz der Verbindung wurde durch die gängigen physikalischen Methoden, insbesondere ^{19}F -NMR-spektroskopisch, bewiesen. Hier fällt auf, daß die Signale der vier äquatorialen F-Atome der SF_5 -Gruppe bei tieferem Feld auftreten als das Signal des axialen F-Atoms. Dieses Phänomen wurde in F_5S-C -Verbindungen bisher nur bei Acetylenen $F_5S-C\equiv C-X$ beobachtet und wird mit der entgegengesetzten Beeinflussung axialer und äquatorialer Fluoratome durch die Anisotropie der zylindersymmetrischen Dreifachbindung erklärt^[11].

Die Kristallstrukturuntersuchung der bei $-130^\circ C$ schmelzenden Verbindung ergab eine Anordnung des Moleküls auf einer dreizähligen kristallographischen Achse, woraus eine Fehlordnung der SF_5 -Gruppe folgt (Abb. 2)^[12]. Dennoch ist das Molekül klar erkennbar. Es wird ein

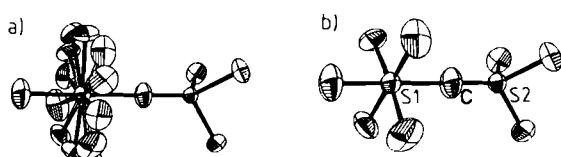


Abb. 2. Struktur von $F_5S-C\equiv SF_3$ im Kristall bei $-168^\circ C$. a) Dreifach rotationssymmetrisch fehlgeordnetes Modell. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 20% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. b) Ein Moleköl; Ellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$]: S1-C 168.2(4), S2-C 139.2(4), S2-F 153.4(3); S1-C-S2 180, F-S1-F 93.5(1), C-S2-F 122.7(2).

extrem kurzer S-C-Abstand von 139.2(4) pm für die Dreifachbindung beobachtet, der mit der Länge der C-S-Einfachbindung von 168.2(4) pm im gleichen Moleköl kontrastiert.

Ganz im Gegensatz zu $F_3C-C\equiv SF_3$ ist $F_5S-C\equiv SF_3$ linear. Der exakte 180° -Winkel am Kohlenstoffatom wird durch die Kristallsymmetrie vorgegeben. Eine Abweichung von der Linearität müßte sich in einer dreizähligen Fehlordnung des Kohlenstoffatoms und des axialen Fluoratoms äußern. Eine quantitative Auswertung der thermischen Parameter beider Atome zeigt, daß ihre mittleren Schwingungsamplituden ($\bar{u} = \sqrt{u}$) nur 8 bzw. 11 pm größer sind als die der Schwefelatome. Daraus ergeben sich höchstens Abweichungen von der Linearität von $3-4^\circ$.

Leider schränkt die Fehlordnung des SF_5 -Molekülteils die Qualität der Kristallstrukturbestimmung doch soweit ein, daß sie trotz genauer Intensitätsmessungen, einer fünf-einhalbfachen Überbestimmung der Meßdaten und eines sehr guten R -Wertes nicht zu genauen Aussagen über die Elektronendichtevertteilung in der Dreifachbindung geeignet ist. Immerhin kann man in einer Differenzdichtekarte senkrecht zur Bindungsrichtung ein ausgedehntes scheibenförmiges Elektronendichteplateau sehen, dessen Maximum sich nicht ganz in der Mitte zwischen C und S, sondern etwas näher am C-Atom befindet. Genauere Details sind nicht erkennbar.

Die Frage bleibt unbeantwortet, ob die Linearität durch die SF_5 -Gruppe hervorgerufen wird oder Folge der Packungskräfte im Gitter ist. Zur Beantwortung dieser Fragen steht die Gasphasenstrukturuntersuchung (Elektronenbeugung, Mikrowellenspektroskopie, Matrix-IR-Spektroskopie) noch aus. Diese ist wegen der Größe des Moleküls sehr schwierig.

Experimentelles

90.0MHz- 1H - und 84.25MHz- ^{19}F -NMR-Spektren (Reinsubstanz) gegen TMS bzw. CFC_1 als Standards. $(SF_3)_2CH-CF_2Cl$: 0.2 Mol $F_5S-CH=CF_2$, 0.23 Mol SF_5Cl und 400 g $C_2F_4Cl_2$ werden 2d mit einer Hg-Hochdrucklampe bei $-30^\circ C$ bestrahlt. Nach Drehbanddestillation erhält man in 30% Ausbeute $(SF_3)_2CH-CF_2Cl$ als farblose Flüssigkeit, $K_p=56^\circ C/130$ mbar. — 1H -NMR ($-80^\circ C$): $\delta=5.7$. ^{19}F -NMR ($-80^\circ C$): $\delta=80-82$ (SF), -35.4 (CF_2 vom symmetrischen Konformer), -34.1 und -51.2 ($J_{FF}=200$ Hz, CF_2 vom asymmetrischen Konformer); IR (Gas): starke Banden bei $\nu=1281, 1173, 1149, 1113, 1042, 976, 932, 876, 857, 818, 769, 684, 615, 592$ cm $^{-1}$; MS: m/z 317 ($[M-Cl]^{\oplus}$, 21% bezogen auf $SF_3^{\oplus}=100%$) sowie zahlreiche leichtere Fragmente.

$(SF_3)_2C=CF_2$: 30 mmol $(SF_3)_2CH-CF_2Cl$ werden mit KOH-Plättchen im Überschuß bei Raumtemperatur zur Reaktion gebracht. Alles im Vakuum flüchtige wird am Drehband destilliert. Erhalten wird $(SF_3)_2C=CF_2$ in 80% Ausbeute als farblose Flüssigkeit, $K_p=88^\circ C$. — ^{19}F -NMR: $\delta=72.3$ (SF_{ax}), 74.9 (SF_{eq}), -54.8 (CF_2); IR (Gas): starke Banden bei $\nu=1706, 1667, 1337, 956, 928, 879, 857, 804, 696, 621, 595$ cm $^{-1}$; MS: m/z 316 (M^{\oplus} , 18% bezogen auf $SF_3^{\oplus}=100%$) sowie zahlreiche leichte Fragmente.

$F_5S-CH_2-SF_5$: $(SF_3)_2C=CF_2$ wird in einem Überschuß einer Wasser/Tetraglyme (Bis(2-(2-methoxyethoxy)ethyl)ether)-Lösung gelöst und mehrere Tage im abgeschlossenen System bei Raumtemperatur gerührt. Nach Vakuumdestillation zur Abtrennung von Tetraglyme und dem meisten Wasser wird das Flüchtige am Drehband destilliert. Erhalten wird $F_5S-CH_2-SF_5$ in 70% Ausbeute als farblose Flüssigkeit, $K_p=67^\circ C$. — 1H -NMR: $\delta=5.5$; ^{19}F -NMR: $\delta=73.4$ (SF_{ax}), 69.2 (SF_{eq}); IR (Gas): starke Banden bei $\nu=934, 863, 752, 655, 598$ cm $^{-1}$; MS: m/z 249 ($[M-F]^{\oplus}$, 11% bezogen auf $SF_3^{\oplus}=100%$) sowie leichte Fragmente.

$F_5S-C\equiv SF_3$: $F_5S-CH_2-SF_5$ wird in Mengen von 1-3 g wiederholt durch ein mit KOH gefülltes, $80^\circ C$ warmes Glasrohr geleitet. Die Reaktionsprodukte werden mit flüssigem Stickstoff ausgefrorren. NMR-spektroskopische Kontrolle zeigt die Vollständigkeit der Umsetzung an. Erhalten wird $F_5S-C\equiv SF_3$ als farbloses Gas in ca. 30% Ausbeute, $F_p=-130^\circ C$, K_p oberhalb Raumtemperatur (extrapoliert). — ^{19}F -NMR: AB₃-Spektrum, $\delta_A=75.9$, $\delta_B=96.9$, $\delta_C=61.3$, $J_{AB}=154$, $J_{BC}=22$ Hz; IR (Gas): starke Banden bei $\nu=1717$ ($\nu_{C\equiv S}$), 1150, 926, 897, 784, 692, 610, 564 cm $^{-1}$; MS: m/z 227.9306 (M^{\oplus}); ber. für $CS_2F_8^{\oplus}$: 227.9314.

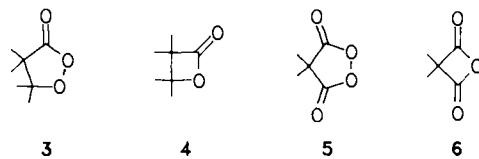
Ein eingegangen am 3. Juni 1988 [Z 2800]

[1] a) B. Pötter, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 150; b) B. Pötter, K. Seppelt, A. Simon, E.-M. Peters, B. Hettich, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 980.

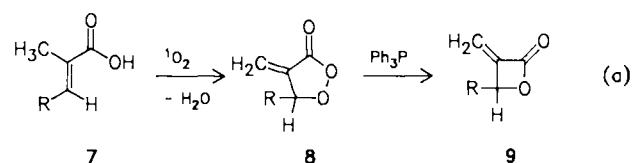
[2] D. Christen, H. G. Mack, C. J. Marsden, H. Oberhammer, G. Schatze, K. Seppelt, H. Willner, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4009.

- [3] J. Boggs, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3577.
[4] D. E. Dixon, B. E. Smart, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2688.
[5] In Heteroacetylenen des Typs R-C≡P deutet sich Linearität als Strukturprinzip an: F-C≡P und tBu-C≡P sind nach spektroskopischen bzw. Elektronenbeugungsmessungen linear; H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, *J. Mol. Spectrosc.* 82 (1980) 185; H. Oberhammer, G. Becker, G. Gresser, *J. Mol. Struct.* 75 (1983) 283; 2,4,6-tBu₃C₆H₂-C≡P zeigt im Kristall einen Bindungswinkel von 177(1) $^{\circ}$; A. M. Arif, A. R. Barron, A. H. Cowley, S. W. Hall, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 171.
[6] T. Greibig, T. Krügerke, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 544 (1987) 74.
[7] H. W. Sidebottom, J. M. Tedder, J. C. Walton, *Trans. Faraday Soc.* 65 (1969) 2103.
[8] R. A. DeMarco, W. B. Fox, *J. Fluorine Chem.* 12 (1978) 37.
[9] H. Shanan-Atidi, K. H. Bar-Eli, *J. Phys. Chem.* 74 (1970) 961.
[10] So entsteht (CF₃)₂CH-COOH durch Hydrolyse von (CF₃)₂C=C₂: Y. A. Cheburkov, I. L. Knunyants, M. P. Krasuskaya, UdSSR-Pat. 129653 (1960); *Chem. Abstr.* 55 (1961) P 4364 g.
[11] J. A. M. Cannich, M. L. Ludvig, W. W. Paudler, G. L. Gard, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 3668.
[12] Kristallzüchtung nach P. Luger, J. Buschmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7118, direkt auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer; Messung der Beugungsintensitäten bei -168°C. Raumgruppe P2₁3 (Nr. 198), kubisch, $a=857(1)$ pm, $Z=4$. 1964 Reflexe ($4^{\circ} \leq 2\Theta \leq 60^{\circ}$), 360 unabhängige Reflexe, 7 Reflexe $I < 2\sigma(I)$, $R=0.024$, $R_w=0.022$. Entsprechend der endlosen Zylinderform des Kristalls wurden die Reflexintensitäten in Abhängigkeit von Θ und χ korrigiert. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53347, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Schon früher haben wir gezeigt, daß trivale Phosphornucleophile wirksame Reagentien für die Desoxygierung von cyclischen Peroxiden sind. So entstehen z.B. durch Reaktion mit Triphenylphosphoran aus dem β -Peroxy-lacton 3 das β -Lacton 4^[2] und aus dem Malonylperoxid 5 das Anhydrid 6^[3].



Man konnte daher erwarten, daß das α -Methylen- β -peroxy-lacton 8^[4] unter denselben Bedingungen zum gewünschten α -Methylen- β -lacton 9 reagieren würde. In der Tat eröffnete die Reaktion (a) einen Zugang zu den vielseitig nutzbaren 3-Methylenoxetan-2-onen 9.



a, R = Me; b, R = Et; c, R = iPr

Die Methacrylsäurederivate 7a-c werden durch Wittig-Horner-Reaktion von α -Brompropionsäure mit den entsprechenden Aldehyden hergestellt^[5]. Die photosensibilisierte Oxygenierung von 7 wurde in Chloroform bei -5 bis 0°C mit Tetraphenylporphin als Sensibilisator durchgeführt und lieferte quantitativ als entsprechende En-Produkte die Hydroperoxyacrylsäuren. Diese wurden mit katalytischen Mengen konzentrierter Schwefelsäure zu den α -Methylen- β -peroxy-lactonen 8a-c in 70, 57 bzw. 50% Ausbeute cyclisiert. Die Ergebnisse der Elementaranalysen, die spektroskopischen Daten (IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, Massenspektren) und die Resultate der Peroxidtests stützen die Strukturzuordnungen für die Peroxide 8, von denen das Methyl-derivat 8a bereits bekannt war^[4].

Die Abspaltung eines Sauerstoffatoms aus 8 wurde mit äquimolaren Mengen Triphenylphosphoran in Chloroform bei -40°C erreicht. Langsames Erwärmen auf Raumtemperatur, säulenchromatographische Aufarbeitung (Silicagel-Blitzchromatographie, eluiert mit einem 10:1:1-Gemisch aus Dichlormethan, Petrolether (30-50°C) und Diethylether) und anschließende Kugelrohrdestillation (Badtemperatur 45°C bei 0.1 Torr) liefert die α -Methylen- β -lactone 9a-c in 27, 48 bzw. 40% Ausbeute als hellgelbe Flüssigkeiten mit stechendem Geruch. Die Element zusammensetzung (9a exakte Masse; 9b, c durch Verbrennungsanalyse) und die spektroskopischen Daten (IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, Massenspektren) stützen die für 9 vorgeschlagene Konstitution. Besonders zu erwähnen ist, daß die Lage der IR-Absorption der Exo-C=C-Bindung in 8 und 9 im wesentlichen die gleiche ist ($\bar{v}=1700-1710$ cm⁻¹), während die Carbonyl-Streckschwingung die erwartete hypsochrome Verschiebung von $\bar{v}=1790-1795$ cm⁻¹ in 8 nach $\bar{v}=1820-1825$ cm⁻¹ in 9 zeigt.

Die Ergebnisse erster Umsetzungen mit 9 bestätigen die hohe Reaktivität der α -Methylen- β -lactone, die daher für präparative Zwecke von allgemeinem Interesse sein sollten. So reagiert 9a als Dienophil fast quantitativ mit Cyclopentadien zu einem Diastereomerengemisch aus [4+2]-

α -Methylen- β -lacton, ein neuer Heterocyclus durch Desoxygierung von α -Methylen- β -peroxy-lactonen mit Triphenylphosphoran**

Von Waldemar Adam*, Ludwig Hasemann und Frank Prechtl

Das Ringsystem des dimeren Aldoketens 4-Methylen-oxetan-2-on 1 ist ein wohlbekanntes heterocyclisches Ringsystem, das ohne weiteres durch Dimerisierung von Ketenen erhalten wird^[1]. Überraschenderweise ist jedoch bisher noch nicht über das isomere 3-Methylenoxetan-2-on 2 berichtet worden. Dies ist insbesondere deshalb verwunderlich, weil für 2 wegen des hohen Maßes an Funktionalität eine ganze Reihe von Anwendungen vorstellbar sind.



So sollte die zusätzlich zu den üblichen elektrophilen Zentren der β -Lactone (Carbonyl- und Oxetan-C-Atome) vorhandene Methylenegruppe Michael-Additionen von Nucleophilen und Radikalen ermöglichen. Ebenso sollte die carboxy-aktivierte Doppelbindung als reaktives Dienophil dienen können, während die Teilstruktur α,β -ungesättigte Carbonylverbindung als Heterodieneinheit eine [4+2]-Cycloadditionsreakтивität verspricht. Schließlich sollte die Thermolyse, anders als bei 1, das wieder das Aldoketen liefert, für 2 durch Decarboxylierung zum Allen führen, so daß α -Methylen- β -lactone als Allen-Äquivalente eingesetzt werden könnten.

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dipl.-Chem. L. Hasemann, F. Prechtl
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 172, Molekulare Mechanismen kanzerogener Primärveränderungen) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.