

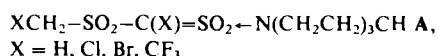
Bis(trifluormethyl)sulfen $(\text{CF}_3)_2\text{C}=\text{SO}_2$, als Addukt isoliert

Von Uwe Hartwig, Hans Pritzkow, Klaus Rall und Wolfgang Sundermeyer*

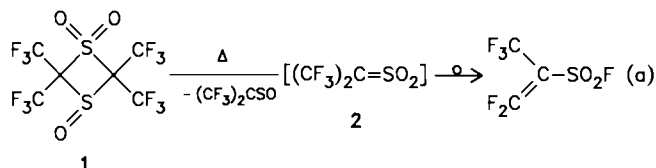
Professor Heinrich Nöth zum 60. Geburtstag gewidmet

Sulfene $\text{R}_2\text{C}=\text{SO}_2$ (Thion-S,S-dioxide) konnten bislang nicht isoliert, sondern nur als instabile Zwischenstufen durch (zumeist) Cycloadditionsreaktionen nachgewiesen werden^[1]. Bei Untersuchungen zur Synthese und Stabilisierung kleiner reaktiver Moleküle interessieren insbesondere Verbindungen mit Doppelbindungen zwischen Hauptgruppenelementen der zweiten und dritten Periode. So konnten $\text{C}=\text{Si}$ -^[2], $\text{N}=\text{Si}$ -^[3] und $\text{C}=\text{SF}_4$ -Bindungen^[4] enthaltende Spezies isoliert oder als Addukte stabilisiert^[2,3] und strukturanalytisch charakterisiert werden.

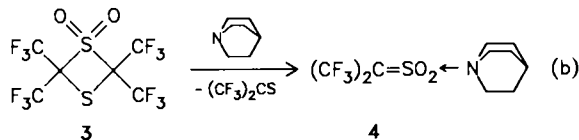
In Gegenwart geeigneter tertiärer Amine erhielt man aus α -H-Sulfonylchloriden bisher keine symmetrisch substituierten Sulfene $\text{R}_2\text{C}=\text{SO}_2$, sondern nur durch Weiterreaktion Sulfonylsulfene^[1], wie wir sie kürzlich aminstabilisiert als **A** isolieren konnten^[5,6].



Ein vollkommen anderer Weg führte nun zur Synthese von Bis(trifluormethyl)sulfen **2**, und zwar über die Spaltung von 1,3-Dithietan-S-oxiden^[7]. Bereits die Thermolyse von Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid **1**^[8] gab einen Hinweis auf die Existenz von **2** [Gl. (a)], ebenso wie die Reaktion des entsprechenden 1,1,3,3-Tetraoxids mit tertiären Aminen^[9] und die Isolierung von Cycloadditionsprodukten von in situ erzeugtem **2**^[10].



Setzt man dagegen Tetrakis(trifluormethyl)-1,3-dithietan-1,1-dioxid **3** mit Chinuclidin als tertiärem Amin in Acetonitril um [Gl. (b)], so erhält man neben dem Dimer von Hexafluorthioacetone das in farblosen Kristallen ausfallende Bis(trifluormethyl)sulfen-Chinuclidin-Addukt **4**



mit 74% Ausbeute [Fp = 181°C (Zers.)]. Das 84.7 MHz-¹⁹F-NMR-Spektrum zeigt die gleiche ungewöhnliche Verschiebung [$\delta = -47.8$ (s) in CD_3CN], wie sie bereits beim Produkt der Reaktion des 1,1,3,3-Tetraoxid-Analogons von **3** mit tertiären Aminen^[9] und beim (2,2,2-Trifluorethylsulfonyl)trifluormethylsulfen-Chinuclidin-Addukt^[6] als typisch für die $\text{F}_3\text{C}-\text{C}=\text{SO}_2$ -Gruppierung mit negativer Partialladung am Sulfen-C-Atom beobachtet wurde.

[*] Prof. Dr. W. Sundermeyer, Dr. U. Hartwig, Dr. H. Pritzkow, Dipl.-Chem. K. Rall
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Die Röntgenstrukturanalyse von **4**^[11] ergab, daß **2** durch Koordination eines Chinuclidinmoleküls an die SO_2 -Gruppe stabilisiert wurde (Abb. 1). Der S-N-Abstand

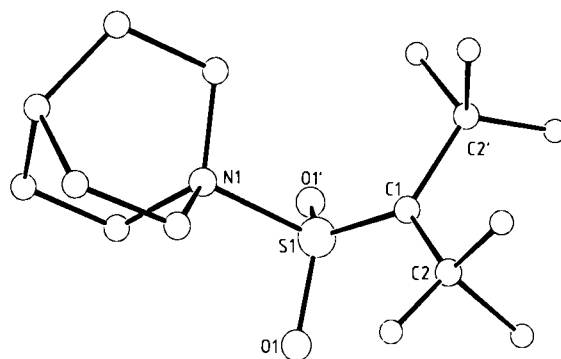
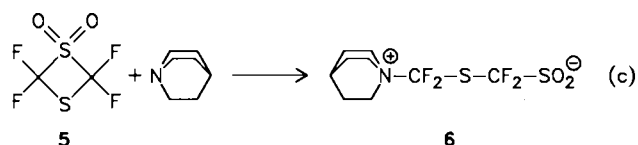


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: S1-N1 1.907(7), S1-C1 1.663(9), S1-O1 1.429(5), C1-C2 1.445(12); S1-C1-C2 120.2(5), C2-C1-C2' 118.5(9), O1-S1-O1' 118.3(4), N1-S1-O1 100.3(2), N1-S1-C1 107.0(4), O1-S1-C1 114.1(2).

ist mit 1.91 Å länger als eine S-N-Einfachbindung (1.74 Å), während der C-S-Abstand mit 1.66 Å nur wenig länger als eine isolierte C-S-Doppelbindung ist. Massenspektrum, Elementaranalyse und das Hydrolyseprodukt Chinuclidinium-1,1,1,3,3,3-hexafluorpropan-2-sulfonat^[12] belegen ebenfalls die Konstitution dieses ersten symmetrisch substituierten Sulfenaddukts **4**.

Völlig anders verläuft die analoge Reaktion mit Tetrafluor-1,3-dithietan-1,1-dioxid **5** [Gl. (c)]. Statt des erwarteten Difluorsulfen-Chinuclidin-Addukts, das wie **4** in polaren, aprotischen Lösungsmitteln löslich sein sollte, entsteht ein nur in Wasser und Methanol lösliches Produkt, das zudem im ¹⁹F-NMR-Spektrum zwei Triplets gleicher Inten-



sität und Kopplungskonstante bei $\delta = -65.7$ und -78.8 aufweist. Durch eine Röntgenstrukturanalyse^[13] (Abb. 2) konnten die farblosen Kristalle (Fp = 124°C) schließlich als (Chinuclidinio-difluormethylthio)difluormethansulfonat **6** eindeutig identifiziert werden.

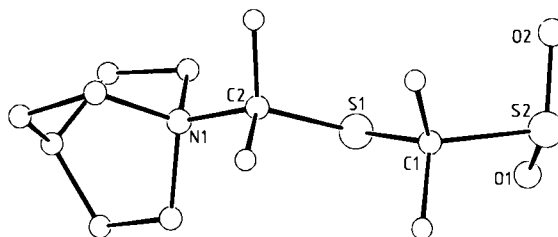


Abb. 2. Struktur von **6** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] (es sind jeweils die Werte für beide unabhängige Moleküle angegeben): S1-C1 1.810(4), 1.820(4), S1-C2 1.798(4), 1.821(4), S2-C1 1.884(4), 1.897(4), S2-O1 1.476(3), 1.467(4), S2-O2 1.465(3), 1.441(4), C2-N1 1.514(5), 1.505(5); C1-S1-C2 98.3(1), 98.0(1), C1-S2-O1 97.2(1), 97.7(2), C1-S2-O2 101.9(2), 101.3(2), O1-S2-O2 111.5(1), 112.9(2), S1-C1-S2 108.2(2), 107.8(2), S1-C2-N1 112.1(2), 111.7(2).

Der C-N-Abstand in **6** entspricht einer Einfachbindung, so daß man von einem inneren Tetraalkylammoniumsalz sprechen kann, dessen Ladungen durch fünf Bindungen getrennt sind, während im „inversen“ Fluorsulfen-Trime-thylamin-Addukt^[14] nur drei Bindungen positiv und negativ geladenes Zentrum trennen.

Anders als bei **3** erfolgte bei **5** der nucleophile Angriff desamins nicht am Schwefel-, sondern am Kohlenstoffatom. Dabei wurde die C–SO₂- und nicht die elektronenreichere C–S-Bindung gebrochen, was zwar erwartet, bisher aber nicht experimentell belegt werden konnte.

Die offenbar unpolare C=SO₂-Bindung in Sulfoxiden wird erst durch sterische und elektronische Effekte der Substituenten polarisiert: meist R₂C=SO₂, so daß Nucleophile am Schwefelatom angreifen; ist die Polarisierung jedoch R₂C=SO₂, erfolgt der nucleophile Angriff „invers“ am Kohlenstoffatom^[14–16].

Eingegangen am 12. Oktober 1988 [Z 3006]

- [1] B. G. Lenz, B. Zwanenburg in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie, Band E11*, Thieme, Stuttgart 1985, S. 1326.
- [2] N. Wiberg, G. Wagner, G. Müller, J. Riede, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) 381.
- [3] N. Wiberg, K. Schurz, G. Müller, J. Riede, *Angew. Chem.* 100 (1988) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 935.
- [4] T. Krügerke, J. Buschmann, G. Kleemann, P. Luger, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 99 (1987) 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 799.
- [5] U. Hartwig, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, J. Waldi, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 271.
- [6] U. Hartwig, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1435.
- [7] W. Sundermeyer, *Synthesis* 1988, 349.
- [8] A. Elsässer, W. Sundermeyer, D. S. Stephenson, *Chem. Ber.* 118 (1985) 116.
- [9] U. Hartwig, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1988.
- [10] B. E. Smart, W. J. Middleton, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4982.
- [11] **4** kristallisiert in der Raumgruppe *P*₂₁/*m*; *a* = 7.432(4), *b* = 10.610(9), *c* = 8.249(5) Å, β = 98.75(6)°, *V* = 643 Å³, *Z* = 2. 971 beobachtete Reflexe (*I* ≥ 2σ_{*I*}, Vierkreisdiffraktometer, MoKα-Strahlung, ω-Scan). Die CF₃-Gruppe rotiert oder ist fehlgeordnet. Die Verfeinerung (S, F, O, N, C anisotrop, H in berechneten Lagen mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor für alle H-Atome) ergab *R* = 0.104, *R*_w = 0.087 [17].
- [12] *F*_p = 166°C; 84.7 MHz-¹⁹F-NMR: δ = –61.5.
- [13] **6** kristallisiert in der Raumgruppe *Pc*₂/*n*; *a* = 8.057(1), *b* = 11.443(1), *c* = 26.738(2) Å, *V* = 2465 Å³, *Z* = 8 (zwei kristallographisch unabhängige Moleküle). 2102 beobachtete Reflexe (*I* ≥ σ_{*I*}, Zweikreisdiffraktometer, MoKα-Strahlung, ω-Scan). Die Verfeinerung (S, F, O, N, C anisotrop, 6 H-Atome fest in berechneten Lagen, die restlichen in gefundenen Lagen isotrop verfeinert) ergab *R* = 0.040, *R*_w = 0.038 [17].
- [14] U. Rheude, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2208.
- [15] T. Kempe, T. Norin, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 28 (1974) 609.
- [16] R. Allmann, W. Hanefeld, M. Krestel, B. Spangenberg, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1133.
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53391, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

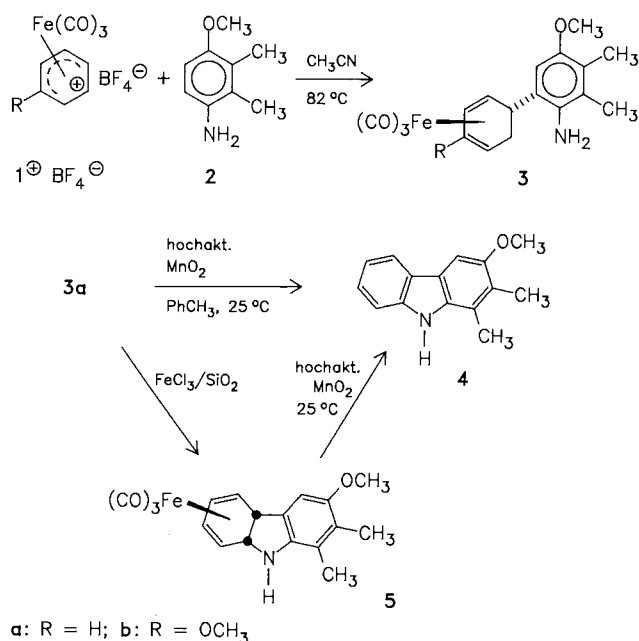
Hochselektive Oxidationen von Fe(CO)₃-Cyclohexadien-Komplexen: Synthese von 4b,8a-Dihydrocarbazol-3-onen und erste Totalsynthese von Carbazomycin A**

Von Hans-Joachim Knölker*, Michael Bauermeister, Dieter Bläser, Roland Boese und Jörn-Bernd Pannek

Tricarbonyl(η⁵-cyclohexadienyl)isen-Ionen **1**⁺ sind sehr nützliche Reagentien für die regio- und stereoselek-

tive C-C-Verknüpfung. So liefern sie eine Vielzahl 5-*exo*-substituierter Tricarbonyl(η⁴-cyclohexadien)isen-Komplexe^[1] bei der elektrophilen Substitution elektronenreicher aromatischer Systeme wie Indol, Pyrrol, Furan und Anilin^[2,3]. Außerdem ist bekannt, daß einige 5-*exo*-substituierte Cyclohexadienisen-Komplexe mit einer Hydroxy- oder Aminogruppe in der Seitenkette oxidativ zu anellierten Ringsystemen cyclisiert werden können^[3,4].

Es ist unsere Absicht, konsekutive Eisen-induzierte C-C- und C-N-Verknüpfungen zur Totalsynthese pharmakologisch aktiver heterocyclischer Naturstoffe zu nutzen. Wir berichten hier über einen sehr direkten Weg zu tricyclischen Carbazol-Alkaloiden und einen stereoselektiven Zugang zu mehreren Metall-komplexierten Dihydrocarbazol-Derivaten einschließlich der neuen 4b,8a-Dihydrocarbazol-3-one **7**.



Schema 1.

Die Eisen-Komplexe **3** sind durch Reaktion der Kationen **1**⁺ mit dem Amin **2** nach einer modifizierten Literaturvorschrift^[3] stereoselektiv zugänglich (**3a**: 95%; **3b**: 64%) (Schema 1). Die beschriebene Cyclisierungsmethode (Reaktion mit Iod in Pyridin)^[3] ließ sich jedoch bei unseren Verbindungen mit den vielen Donor-Substituenten nicht anwenden. Wir fanden, daß mildere Oxidationsmittel in starker Abhängigkeit vom Reagens und von den Reaktionsbedingungen zu einer hochselektiven Reaktion führen, die entweder die aromatisierten Cyclisierungsprodukte (z. B. **4**) oder deren Eisen-komplexierte Dihydro-Derivate (z. B. **5**) liefert. Diese Methode ermöglicht es, viele natürlich vorkommende Carbazol-Alkaloide, die in 3- oder in 2- und 6-Position oxygeniert sind^[5], in wenigen Schritten zu synthetisieren. Wir planen eine Anwendung zur Totalsynthese der Carbazomycine; dies sind die ersten Antibiotica mit Carbazol-Gerüst^[6].

Mit der oben beschriebenen Methode wurde 4-Desoxycarbazomycin B **4** ausgehend vom Kation **1a**⁺ in zwei Stufen synthetisiert (Schema 1). Die Reaktion von **3a** (siehe oben) mit hochaktivem Mangandioxid^[7] führt in 28% Ausbeute direkt zu **4**, dessen Spektren alle mit denen der von Nakamura et al. beschriebenen Verbindung übereinstimmen^[6,8].

[*] Dr. H.-J. Knölker, Dipl.-Chem. M. Bauermeister, J.-B. Pannek
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1

Dr. R. Boese, Dipl.-Ing. D. Bläser
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[**] Übergangsmetall-Dien-Komplexe in der Organischen Synthese, 1. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Dr. V. Wray, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF), Braunschweig-Stöckheim, für die COSY-Spektren und Dr. K.-H. Geiß, BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, für Nona-carbonyldiisen.