

und im Vakuum getrocknet (Ausbeute an kristallinem Produkt: 58 % bezogen auf eingesetztes $\text{Rb}_3\text{As}_7\text{CrC}_{64}\text{H}_{16}\text{N}_6\text{O}_{21}$: gefunden (berechnet): As, 25.43 (24.52); Cr, 1.94 (2.43); C, 33.83 (35.95); H, 5.73 (5.47); N, 5.97 (3.93). Der zu hohe N-Gehalt könnte von einem in Kristallgitter fehlgeordnet eingebrachten en-Solvens-Molekül herrühren. Dieser Solvenseinbau ist typisch für Zintl-Cluster in Form der Cryptate [3, 9].

Eingegangen am 7. Februar 1989 [Z 3164]

- [1] a) Übersicht in H. G. von Schnering, *Angew. Chem. 93* (1981) 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20* (1981) 33; b) W. Hönde, H. G. von Schnering, *ibid. 98* (1986) 370 bzw. 25 (1986) 352; c) W. Hönde, V. Manriquez, C. Mujica, D. Weber, H. G. von Schnering, *Chem. Future Proc. IUPAC Congr. 29th* (Köln 1983), *Abstr. S. 36*; d) H. G. von Schnering, T. Meyer, W. Hönde, W. Schmettow, U. Hinze, W. Bauhofer, G. Kliche, *Z. Anorg. Allg. Chem. 553* (1987) 261; e) H. G. von Schnering in A. Cowley (Hrsg.): *Rings, Clusters, and Polymers of the Main Group Elements, ACS Symposium Series 232* (1983) 69.
- [2] Übersicht in M. Baudler, *Angew. Chem. 99* (1987) 429; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 26* (1987) 419.
- [3] a) D. G. Adolphson, J. D. Corbett, D. J. Merryman, *J. Am. Chem. Soc. 98* (1976) 522; b) R. C. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem. 24* (1985) 1489.
- [4] a) J. Roziere, A. Seigneurin, C. Belin, A. Michalowicz, *Inorg. Chem. 24* (1985) 3710; b) C. H. E. Belin, *J. Am. Chem. Soc. 102* (1980) 6036.
- [5] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem. 16* (1977) 2482.
- [6] R. C. Haushalter, B. W. Eichhorn, A. L. Rheingold, S. J. Geib, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1988*, 1027.
- [7] G. Fritz, K. D. Hoppe, W. Hönde, D. Weber, C. Mujica, V. Manriquez, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem. 249* (1983) 63.
- [8] H. G. von Schnering, J. Wolf, D. Weber, R. Ramirez, T. Meyer, *Angew. Chem. 98* (1986) 372; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 25* (1986) 353.
- [9] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc. 110* (1988) 8704.
- [10] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, F. A. Cotton, B. Wilson, *Inorg. Chem. 27* (1988) 4084.
- [11] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, unveröffentlicht.
- [12] R. D. Adams, T. A. Wolfe, B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, *Polyhedron 8* (1989) 701.
- [13] a) O. S. Mills, *Pure Appl. Chem. 20* (1969) 117; b) B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, unveröffentlicht.
- [14] Röntgenstrukturdaten: Raumgruppe $P\bar{1}$ (Nr. 2); $a = 23.32(4)$, $b = 26.11(5)$, $c = 14.96(3)$ Å, $\alpha = 102.58(8)$, $\beta = 101.63(7)$, $\gamma = 89.33(8)$ °, $V = 8699(1)$ Å³, $Z = 4$. Mo_K-Strahlung; 16344 unabhängige Reflexe, 7823 beobachtet mit $F \geq 2.33 \sigma(F)$; wegen des großen Umlangs segmentweise verfeinert bis $R = 0.110$, $R_w = 0.125$. Ein $[\text{As}_7\text{Cr}(\text{CO})_3]^{2-}$ -Anion ist leicht fehlgeordnet (ca. 25 %). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53848, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [15] a) N. C. Baenziger, J. R. Doyle, C. L. Carpenter, *Acta Crystallogr. 14* (1961) 303; b) N. C. Baenziger, G. F. Richards, J. R. Doyle, *ibid. 18* (1965) 924.
- [16] H. Thurn, H. Krebs, *Angew. Chem. 78* (1966) 1101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 5* (1966) 1047.
- [17] P. S. Elmes, B. M. Gatehouse, D. J. Lloyd, B. O. West, *J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974*, 953.
- [18] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem. 282* (1985) 331.
- [19] a) D. J. Dahrenbourg, H. H. Nelson, M. A. Murphy, *J. Am. Chem. Soc. 99* (1977) 896; b) G. Platbrood, L. Wilputte-Steinert, *J. Organomet. Chem. 70* (1974) 393, 407.
- [20] Chem-X, entwickelt und vertrieben durch Chemical Design Ltd., Oxford, England.

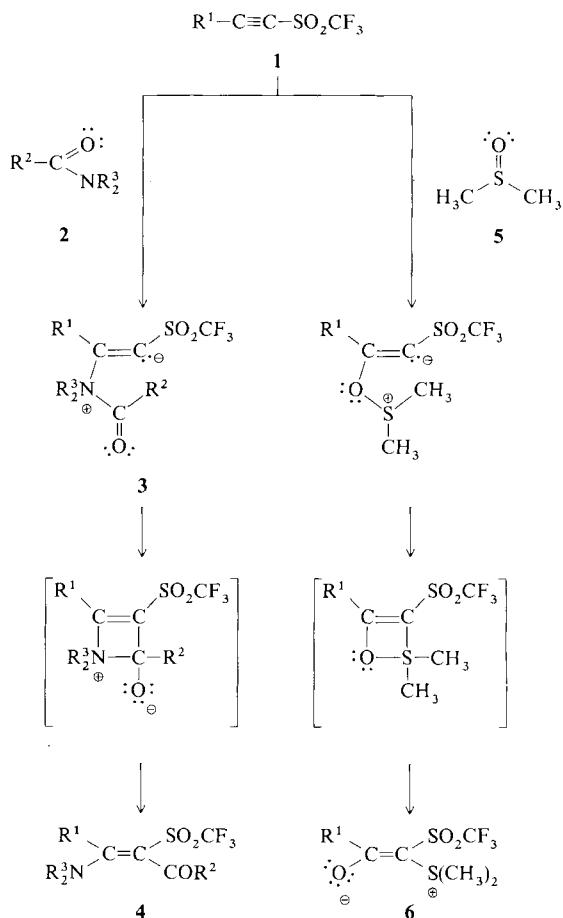
Addition von Carbonsäureamiden an Alkinyltrifluormethylsulfone**

Von Michael Hanack* und Bärbel Wilhelm

Die Trifluormethylsulfonylgruppe ist eine der stärksten elektronenziehenden funktionellen Gruppen^[1]. Olefine und Alkine mit diesem Substituenten sind hochreaktiv, z. B. bei

[4+2]- und 1,3-dipolaren Cycloadditionen^[2], und daher präparativ sehr interessant. Kürzlich haben wir über eine neue, verbesserte Methode zur Synthese von Alkinyltrifluormethylsulfonen **1** aus Natriumacetyliden und Trifluormethansulfonsäureanhydrid berichtet^[3]. In diesem Zusammenhang untersuchten wir auch die Addition von Nucleophilen an **1**, die wesentlich leichter als bei vergleichbaren Systemen wie Acetylencarbonsäureestern eintritt^[3, 4].

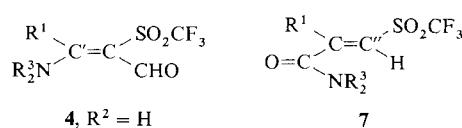
Bei dem Versuch, Sulfinsäuren, gelöst in Dimethylformamid **2a**, an **1** zu addieren, haben wir eine ungewöhnliche Addition von **2a** an die Dreifachbindung von (Phenylethynyl)trifluormethylsulfon **1a** gefunden (Schema 1). Diese



Schema 1. Mechanismus der Addition von Carbonsäureamiden **2** und von DMSO **5** an Alkinyltrifluormethylsulfone **1**. R¹, R², R³ siehe Tabelle 1.

Addition ist auf Alkinyltrifluormethylsulfone allgemein anwendbar: Tabelle 1 zeigt die Produkte der Reaktion mit mehreren substituierten Carbonsäureamiden **2** und Dimethylsulfoxid (DMSO) **5**.

Nach den spektroskopischen Daten kam für die Addukte aus **1a-d** und **2a-d** neben der Struktur **4**, R² = H, zunächst auch die Struktur **7** in Betracht.



4, R² = H 7

Für **4a**^[5] findet man beispielsweise im ¹H-NMR-Spektrum ein Singulett bei $\delta = 7.71$. Dies deutet eher auf ein olefinisches als auf ein Aldehydproton hin. Das ¹³C-off-

[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. B. Wilhelm
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

resonance-NMR-Spektrum zeigt bei $\delta = 188.7$ ein Singulett, das sowohl dem Kohlenstoffatom C' in **4a** als auch dem Carbonylkohlenstoffatom in **7a** ($R^1 = C_6H_5$, $R^3 = CH_3$) zugeordnet werden könnte. Bei $\delta = 158.0$ erscheint ein Dublett, das vom Aldehydkohlenstoffatom in **4a** oder vom Kohlenstoffatom C" in **7a** stammen kann. Die Carbonylschwingung im IR-Spektrum bei $\tilde{\nu} = 1642 \text{ cm}^{-1}$ liegt für eine aldehydische Carbonylgruppe ungewöhnlich tief.

Zur eindeutigen Klärung der Strukturen der Addukte haben wir das Sulfon **1a** mit ^{13}C -markiertem Dimethylformamid **2a*** umgesetzt. Im ^{13}C -off-resonance-NMR-Spektrum des Produktes erscheint nun aufgrund der Markierung bei $\delta = 157.9$ ein Dublett. Dies schließt den Strukturtyp **7** aus, denn im ^{13}C -off-resonance-NMR-Spektrum von **7a*** müßte das markierte Kohlenstoffatom ein Singulett liefern. Damit ist die Struktur der Verbindungen **4a–i** eindeutig nachgewiesen. Die Substituenten R^3 am Stickstoffatom der Formamidaddukte **4a–i** zeigen unterschiedliche chemische Verschiebungen, d. h. ihre magnetische Äquivalenz ist aufgehoben. Dies beruht auf der Wechselwirkung des Aldehydwasserstoffatoms mit dem freien Elektronenpaar am Stickstoffatom. Alle Additionsprodukte werden sterisch einheitlich erhalten.

Die Umsetzung der Trifluormethylsulfone **1a–d** mit den Formamiden **2a–d** ist bei Raumtemperatur quantitativ. Andere aktivierte Alkine, z. B. Phenyl(phenylethynyl)sulfon, Acetylendicarbonsäurediethylester und Phenylpropiolsäureethylester, reagieren selbst bei erhöhter Temperatur nicht mit Dimethylformamid **2a**. Wegen der geringeren Carbonylaktivität reagieren die Acetamide **2e–g** schlechter mit **1** als die Formamide **2a–d** (Tabelle 1). Versuche, **1a** auch mit Tetra-

Tabelle 1. Additionsprodukte von Carbonsäureamiden **2** und von DMSO **5** an Alkinyltrifluormethylsulfone **1** (vgl. Schema 1).

Edukte	Prod.	R^1	R^2	R^3	Ausb. [%]
1a/2a	4a	C_6H_5	H	CH_3	70
1a/2b	4b	C_6H_5	H	$i-C_3H_7$	60
1a/2c	4c	C_6H_5	H	$-C_2H_4OC_2H_4-$	60
1a/2d	4d	C_6H_5	H	C_2H_5	71
1b/2d	4e	$4-CH_3C_6H_4$	H	C_2H_5	80
1b/2c	4f	$4-CH_3C_6H_4$	H	$-C_2H_4OC_2H_4-$	85
1c/2a	4g	$n-C_4H_9$	H	CH_3	50
1c/2b	4h	$n-C_4H_9$	H	$i-C_3H_7$	65
1d/2a	4i	$t-C_4H_9$	H	CH_3	51
1a/2e	4j	C_6H_5	CH_3	CH_3	19
1b/2e	4k	$4-CH_3C_6H_4$	CH_3	CH_3	30
1b/2f	4l	$4-CH_3C_6H_4$	CH_3	C_2H_5	50
1b/2g	4m	$4-CH_3C_6H_4$	CH_3	$-C_2H_4OC_2H_4-$	40
1a/5	6a [7]	C_6H_5	–	–	66
1c/5	6b	$n-C_4H_9$	–	–	90
1e/5	6c	$c-C_6H_{11}$	–	–	94

methylharnstoff und *N,N*-Diethylurethan umzusetzen, blieben erfolglos.

Die Anlagerung von DMSO **5** an Acetylendicarbonsäureester ist bekannt^[6]. Mit den Alkinyltrifluormethylsulfonen **1a, c, e** reagiert **5** deutlich leichter: Bereits bei Raumtemperatur entstehen quantitativ die stabilen Ylide **6a–c**^[7] (Tabelle 1).

Für die Addition von DMSO **5** an Acetylencarbonsäureester ist ein Mechanismus vorgeschlagen worden^[6], der durch unsere Ergebnisse bestätigt wird (Schema 1). Die Struktur der Säureamidaddukte **4** läßt auf einen mit der Addition von **5** vergleichbaren Mechanismus schließen: Das Stickstoffatom des Säureamids **2** greift am β -Kohlenstoffatom des Alkinyltrifluormethylsulfons **1** an, und das hierbei gebildete Zwitterion **3** stabilisiert sich unter Cyclisierung und anschließender Fragmentierung der Kohlenstoff-Stickstoff-

Bindung zu **4**. Falls die Addition nach diesem Mechanismus abläuft, wofür auch die stereochemisch einheitlichen Produkte **4** sprechen, müssen diese *E*-Konfiguration haben.

Experimentelles

Man führt die Alkine **1** mit zehn bis zwanzig Äquivalenten Carbonsäureamid **2** bzw. Dimethylsulfoxid **5** 1–2d (DC-Kontrolle) bei Raumtemperatur. Die Formamid- und Dimethylsulfoxidaddukte **4a–i** und **6a–c** werden nach wäßriger Aufarbeitung durch Flash-Chromatographie (Hexan/Essigester) gereinigt, die Acetamidaddukte **4j–m** kristallisieren aus dem Reaktionsgemisch analysenrein aus. Alle Produkte fallen als farblose bis gelbliche Kristalle an, die bei Raumtemperatur an der Luft längere Zeit stabil sind.

Ein eingegangen am 6. März 1989 [Z 3217]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 52843-77-3; **1b**, 121289-99-4; **1c**, 119353-19-4; **1d**, 121290-00-4; **1e**, 119353-22-9; **2a**, 68-12-2; **2b**, 2700-30-3; **2c**, 4394-85-8; **2d**, 617-84-5; **2e**, 127-19-5; **2f**, 685-91-6; **2g**, 1696-20-4; **4a**, 121290-01-5; **4b**, 121290-02-6; **4c**, 121290-03-7; **4d**, 121290-04-8; **4e**, 121290-05-8; **4f**, 121290-06-0; **4g**, 121290-07-1; **4h**, 121290-08-2; **4i**, 121290-09-3; **4j**, 121290-10-6; **4k**, 121290-11-7; **4l**, 121290-12-8; **4m**, 121290-13-9; **5**, 67-68-5; **6a**, 121290-14-0; **6b**, 121290-15-1; **6c**, 121290-16-2.

[1] T. Gramstad, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* 1957, 4069.

[2] a) K. Schank in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, Band E 11, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1985, S. 1281, zit. Lit.; b) F. Massa, M. Hanack, L. R. Subramanian, *J. Fluorine Chem.* 19 (1982) 601; c) M. Hanack, K. Laping, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1309.

[3] M. Hanack, B. Wilhelm, L. R. Subramanian, *Synthesis* 1988, 592.

[4] E. Winterfeldt, *Angew. Chem.* 79 (1967) 389; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 423.

[5] 3-Dimethylamino-2-(trifluormethylsulfonyl)zimtaldehyd **4a**: farblose Kristalle, $F_p = 100^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): $\delta = 2.61, 3.26$ (2s, 6H; $N(CH_3)_2$), 7.32–7.88 (m, 5H; Aryl-H), 7.71 (s, 1H; CHO). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 41.7, 47.9$ (2q; $N(CH_3)_2$), 97.3 (s; = C(CHO)), 120.4 (q; $^1J = 327$; CF₃), 128.4, 129.8, 133.5 (3d; Aryl-C), 139.3 (s; Aryl-C), 158.0 (d; CHO), 188.7 (s; = C(N(CH₃)₂)). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1642$ (C=O), 1612 (C=C), 1359, 1159 (S=O), 1204 (C–F). MS (70 eV): m/z 307 (2%), M^{\oplus} , 238 (51, M^{\oplus} –CF₃), 174 (14, M^{\oplus} –SO₂CF₃), 131 (28), 105 (100), 77 (80), 44 (99). Korrekte Elementaranalyse.

[6] E. Winterfeldt, *Chem. Ber.* 98 (1965) 1580; T. J. Chow, U.-K. Tan, S.-M. Peng, *Synth. Commun.* 18 (1988) 519.

[7] (E)-1-Phenyl-2-trifluormethylsulfonyl-2-dimethylsulfonium-ethenolat **6a**: farblose Kristalle, $F_p = 148^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 90 MHz): $\delta = 3.07$ (s, 6H; CH_3), 7.37 (m, 5H; Aryl-H). $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 100 MHz): $\delta = 27.9$ (q; CH_3), 76.7 (s; = $C(SO_2CF_3)$), 120.7 (q, $^1J = 326$; CF₃), 127.0, 127.5, 130.2 (3d; Aryl-C), 140.4 (s, Aryl-C), 189.7 (s; = $C(C_6H_5)$). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1593$ (C=O), 1349, 1190 (S=O), 1203 (C–F). MS (70 eV): m/z 312 (34%, M^{\oplus}), 297 (5, M^{\oplus} –CH₃), 243 (52, M^{\oplus} –CF₃), 235 (2, M^{\oplus} –C₆H₅), 179 (2, M^{\oplus} –SO₂CF₃), 105 (100, $C_6H_5O^{\oplus}$), 77 (44), 69 (2). Korrekte Elementaranalyse.

Ein systematischer Zugang zu $[\text{M}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-XY})]$ -Clustern vom Schmetterlingsstyp **

Von Harald Bantel, Bernhard Hansert, Anne K. Powell, Miklos Tasi und Heinrich Vahrenkamp*

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Clusterexpansion mit Organometall-Bausteinen ist das wesentliche Instrument zur systematischen Synthese höherkerniger Cluster^[1, 2]. Wir versuchen es zur Steuerung und Veränderung der Reaktivität clustergebundener ungesättigter Liganden des Typs XY (X, Y = RC, RN, C, N, O) zu nutzen^[3]. Dreikernige Komplexe mit diesen Liganden sind einigermaßen gut zugänglich, vierkernige jedoch

[*] Prof. Dr. H. Vahrenkamp, Dipl.-Chem. H. Bantel, Dipl.-Chem. B. Hansert, Dr. A. K. Powell, Dr. M. Tasi
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Rechenzentrum der Universität Freiburg gefördert.