

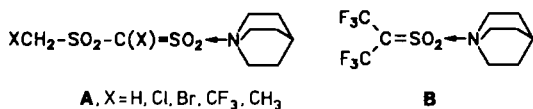
- burg, *Adv. Enzymol.* 36 (1972) 131; f) G. E. Edelmann, *Spektrum Wiss.* 1984 (6) 62.
- [2] a) S. L. Haynie, C.-H. Wong, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 5416; b) C. Augé, S. David, C. Mathieu, C. Gautheron, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1467; c) J. Thiem, W. Treder, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1096.
- [3] Ausgewählte ^1H -NMR-Daten (300 MHz, D_2O): a) **4**: $\delta = 5.19$ (d, 1H, H-1, $J_{1,2} = 2.2$ Hz, α -Form), 4.71 (d, 1H, H-1, $J_{1,2} = 7.5$ Hz, β -Form), 4.46 (d, 1H, H-1', $J_{1',2'} = 7.5$ Hz), 2.03 (s, 3H, NAc); b) **8**: $\delta = 5.20$ (d, 1H, H-1, $J_{1,2} = 2.7$ Hz, α -Form), 4.71 (d, 1H, H-1, $J_{1,2} = 8.1$ Hz, β -Form), 4.62 (d, 1H, H-1', $J_{1',2'} = 7.9$ Hz), 4.48 (d, 1H, H-1'', $J_{1'',2''} = 7.8$ Hz), 2.08 und 2.05 (je s, je 3H, je NAc); c) **6**: $\delta = 5.06$ (d, 1H, H-1, $J_{1,2} = 9.4$ Hz), 4.49 (d, 1H, H-1', $J_{1',2'} = 7.6$ Hz), 2.95 (dd, 1H, β -Asn, $J_{\alpha,\beta} = 5.6$ Hz, $J_{\beta,\gamma} = 17.1$ Hz), 2.82 (dd, 1H, β' -Asn, $J_{\alpha,\beta'} = 7.6$ Hz); d) **10**: $\delta = 5.09$ (d, 1H, H-1, $J_{1,2} = 9.6$ Hz), 4.62 (d, 1H, H-1', $J_{1',2'} = 8.1$ Hz), 4.47 (d, 1H, H-1'', $J_{1'',2''} = 7.7$ Hz), 2.06, 2.02, 2.01 (je s, je 3H, je NAc).
- [4] H. A. Nunez, R. Barker, *Biochemistry* 21 (1982) 1421.
- [5] R. T. Lee, Y. C. Lee, *Carbohydr. Res.* 77 (1979) 270.
- [6] R. J. Pollitt, K. M. Pretty, *Biochem. J.* 141 (1974) 141.
- [7] D. E. Cowley, L. Hough, C. M. Peach, *Carbohydr. Res.* 19 (1971) 231.
- [8] M. A. E. Shaban, R. W. Jeanloz, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 3570.
- [9] A. M. Leseney, R. Bourrillon, S. Kornfeld, *Arch. Biochem. Biophys.* 153 (1972) 831.
- [10] M. Spinola, R. W. Jeanloz, *J. Biol. Chem.* 245 (1970) 4158.
- [11] H. Kunz, H. Waldmann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 885; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 883.

Über die invers durch Amine stabilisierten Sulfene $\text{F}_2\text{C}=\text{SO}_2$ und $\text{FHC}=\text{SO}_2$ **

Von Hans Pritzkow, Klaus Rall, Stefan Reimann-Andersen und Wolfgang Sundermeyer*

Professor Gerhard Fritz zum 70. Geburtstag gewidmet

Trotz jahrzehntelanger Bemühungen mehrerer Arbeitsgruppen konnten bisher keine Sulfene $\text{R}_2\text{C}=\text{SO}_2$ (Thion-S,S-dioxide) als SO_3 -analoge Spezies isoliert^[1], sondern nur indirekt durch (Cyclo-)Additionen nachgewiesen werden. Doppelbindungen zwischen Kohlenstoff und Elementen der zweiten oder höherer Perioden konnten zum einen durch sterisch anspruchsvolle Substituenten, zum anderen durch Addition von Lewis-Basen an das Element mit dem größeren Atomradius stabilisiert werden. Ausgehend von einem früheren Hinweis auf die Stabilisierung von Sulfenen durch tertiäre Amine^[2] gelang uns eine weitgehende Klärung der Bindungsverhältnisse in solchen Addukten am Beispiel der mit Chinuclidin als Base aminstabilisierten Sulfonylsulfene **A**^[3,4].

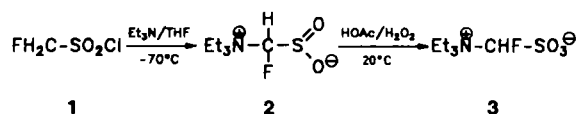


Röntgenstrukturanalysen ergaben, daß Chinuclidin unabhängig von der Art des Substituenten X am Sulfen-Kohlenstoffatom normal an das Schwefelatom mit einem Abstand, der größer als der einer S-N-Einfachbindung entsprechende ist, koordiniert und daß der C-S-Abstand mit 1.66 Å nahezu dem einer isolierten C-S-Doppelbindung gleicht. Noch deutlicher trifft dies auf das erste symmetrisch substituierte Sul-

fen **B** zu, das nicht unter den üblichen „sulfenbildenden Bedingungen“ (α -H-Sulfonylhalogenid + Amin), sondern durch Aminolyse von 1,3-Diethietan-S-oxiden erhalten wurde^[5]. Dies spricht dafür, daß zur Beschreibung der Elektronenverteilung in Sulfenen die mesomere Grenzstruktur $\text{R}_2\text{C}^{\oplus}-\text{SO}_2^{\ominus}$ ^[6,7] mit dem Schwefelatom als elektrophile Zentrum wesentlich ist.

Nun gelang uns aber der endgültige Beweis dafür, daß Sulfene auch über das C-Atom (mesomere Grenzstruktur $\text{R}_2\text{C}^{\oplus}-\text{SO}_2^{\ominus}$) stabilisiert werden können (inverse Aminstabilisierung). Einen ersten Hinweis auf einen elektrophilen Charakter des C-Atoms gab der Versuch, Dichlorsulfen zu synthetisieren, bei dem durch nucleophile Addition von Chlorid Trichlormethansulfonat entstand^[8] (vgl. auch Nacharbeitungen^[9,10]). Aus Fluormethansulfonylchlorid **1** hatten wir mit Trimethylamin bereits ein gemäß allen spektroskopischen

Daten invers aminstabilisiertes Sulfen $\text{Me}_3\text{N}^{\oplus}-\text{CHF}-\text{SO}_2^{\ominus}$ ^[9], jedoch keine für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneten Kristalle erhalten. Während Chinuclidin ebenfalls invers addiert, das Produkt jedoch zersetzlich ist^[3], gelingt bei der Reaktion von **1** mit Triethylamin die Isolierung des Fluorsulfenaddukts **2** sowie dessen Kristallisation (Fp = 159 °C (Zers.)).



Im 84.7MHz- ^{19}F -NMR-Spektrum von **2** tritt ein Dublett bei $\delta = -164.8$ ($^2J_{\text{HF}} = 46.6$ Hz) auf, und das 200MHz- ^1H -NMR-Spektrum^[11] zeigt die erwartete Diastereotopie der Methylenprotonen der Base als Hinweis auf die Addition an das Sulfen-C-Atom. Die Röntgenstrukturanalyse von **2**^[11] belegt schließlich den Molekülbau (Abb. 1). Sowohl die C-N-Bindung mit 1.515 Å als auch die

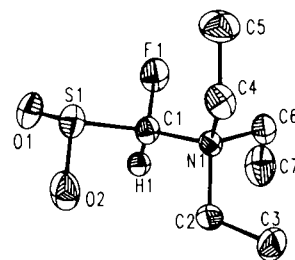


Abb. 1. Struktur von **2** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: S1-O 1.479(1), 1.485(1), S1-C1 1.904(1), C1-N1 1.515(2), C1-F1 1.370(2); O1-S1-O2 111.3(1), O1-S1-C1 96.7(1), O2-S1-C1 100.3(1), S1-C1-N1 117.9(1), S1-C1-F1 107.2(1), N1-C1-F1 107.1(1).

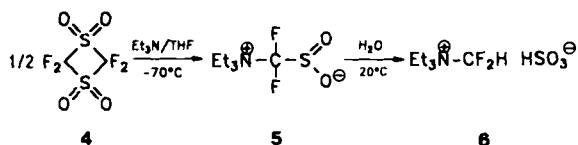
C-S-Bindung mit 1.904 Å sind länger als aus Literaturwerten für C-N- bzw. C-S-Einfachbindungen zu erwarten. Durch Oxidation mit Peressigsäure läßt sich **2** in das entsprechende Sulfonat **3** umwandeln^[12], das ebenso wie **2** durch Analyse und Massenspektrum charakterisiert wurde.

Auf einem gänzlich anderen Weg wurde das invers aminstabilisierte Difluorsulfen **5** erhalten: durch symmetrische Ringspaltung von Tetrafluor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetroxid **4** mit Triethylamin^[13].

Im 84.7MHz- ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt **5** ein Singulett bei $\delta = -99.6$ ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$). Die Röntgenstrukturanalyse

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

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



ergibt ähnliche Bindungslängen wie bei **2** und belegt die inverse Stabilisierung sowie die zwitterionische Struktur des Sulfens (Abb. 2). Im Gegensatz zu **2** hydrolysiert **5** rasch, und es entsteht (Difluormethyl)triethylammonium-hydrogensulfat **6**^[14].

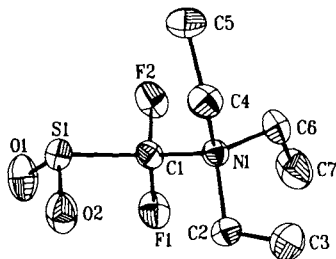


Abb. 2. Struktur von **5** im Kristall. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°]: S1-O 1.471(1), 1.470(2), S1-C1 1.949(2), C1-N1 1.521(2), C1-F 1.349(2), 1.346(2); O1-S1-O2 112.4(1), O1-S1-C1 96.7(1), O2-S1-C1 102.9(1), S1-C1-N1 120.3(1), S1-C1-F1 109.5(1), S1-C1-F2 106.5(1), N1-C1-F, 107.0(1), F1-C1-F2 105.7(1).

Somit konnte der Beweis erbracht werden, daß Sulfene in der Regel von Aminen normal am S-Atom koordiniert werden, in den Addukten eine C-S-Doppelbindung aufweisen und aus den Addukten wieder freigesetzt werden können. Die beiden Sulfene $\text{FHC}=\text{SO}_2$ und $\text{F}_2\text{C}=\text{SO}_2$ – gleiches darf von $\text{H}_2\text{C}=\text{SO}_2$ erwartet werden, bei dem die Strukturanalyse des Addukts noch aussteht^[15] – werden dagegen invers am C-Atom aminstabilisiert. Sie liegen dann als Zwitterionen vor, haben dadurch den Bezug zum ursprünglichen Sulfen verloren und reagieren beim Versuch erneuter Sulfen-Freisetzung unter Spaltung der C-S-Bindung.

Eingegangen am 17. August 1989 [Z 3509]

CAS-Registry-Nummern:

1, 42497-69-8; 2, 124462-75-5; 3, 124481-52-3; 4, 73090-23-0; 5, 124462-76-6; 6, 124462-78-8.

- [1] B. G. Lenz, B. Zwanenburg in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band E11*, Thieme, Stuttgart 1985, S. 1326.
- [2] G. Opitz, D. Bücher, *Tetrahedron Lett.* 1966, 5263.
- [3] U. Hartwig, H. Pritzkow, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1435.
- [4] J. Waldis, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1989.
- [5] U. Hartwig, H. Pritzkow, K. Rall, W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* 101 (1989) 224; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 221.
- [6] G. Opitz, *Angew. Chem.* 79 (1967) 161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 107.
- [7] L. A. Paquette, J. P. Freeman, R. W. Houser, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 2901.
- [8] T. Kempe, T. Norin, *Acta Chem. Scand. Ser. B* 28 (1974) 609.
- [9] U. Rheude, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* 118 (1985) 2208.
- [10] R. Allmann, W. Hanefeld, M. Krestel, B. Spangenberg, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1133.
- [11] 2: Raumgruppe $Pc2_1$; $a = 11.981(2)$, $b = 12.260(2)$, $c = 13.544(3)$ Å, $V = 1989$ Å³, $Z = 8$. 2349 beobachtete Reflexe ($I \geq \sigma_I$, Zweikreisdiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ω -Scan). Die Verfeinerung (S,F,O,N,C anisotrop, H isotrop) ergab $R = 0.058$, $R_w = 0.059$ [16]. – 200MHz-¹H-NMR ((CDCl_3)): vier Signale im Verhältnis 9:6:1 bei $\delta = 1.25(\text{t})$, 3.40(q), 3.75(q), 4.30(d, $^2J_{\text{HF}} = 46.6$ Hz).
- [12] 3: Ausb. 81%; $\text{Fp} = 193-194^\circ\text{C}$ – 90MHz-¹H-NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): drei Signale im Verhältnis 9:6:1 bei $\delta = 1.36(\text{t})$, 3.75(m), 6.06(d, $^2J_{\text{HF}} = 43.1$ Hz). – 84.7MHz-¹⁹F-NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = -161.8(\text{d})$, $^2J_{\text{HF}} = 43.1$ Hz).
- [13] 5: Raumgruppe $P2_12_12_1$; $a = 8.460(5)$, $b = 9.161(5)$, $c = 12.989(7)$ Å, $V = 1007$ Å³, $Z = 4$. 1807 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma_I$, Vierkreisdiffrak-

tometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, ω -Scan). Die Verfeinerung (S,F,O,N,C anisotrop, H isotrop) ergab $R = 0.044$, $R_w = 0.044$ [16]; 90MHz-¹H-NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): zwei Signale im Verhältnis 9:6 bei $\delta = 1.36(\text{t})$, 3.78(q).

- [14] 6: 90MHz-¹H-NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): drei Signale im Verhältnis 9:6:1 bei $\delta = 1.38(\text{t})$, 3.72(q), 7.47(t, $^2J_{\text{HF}} = 57.1$ Hz). – 84.7MHz-¹⁹F-NMR ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): $\delta = -111.2(\text{d})$, $^2J_{\text{HF}} = 57.1$ Hz).
- [15] J. F. King, S. Skonieczny, *Phosphorus Sulfur* 1985, 11.
- [16] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54097, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

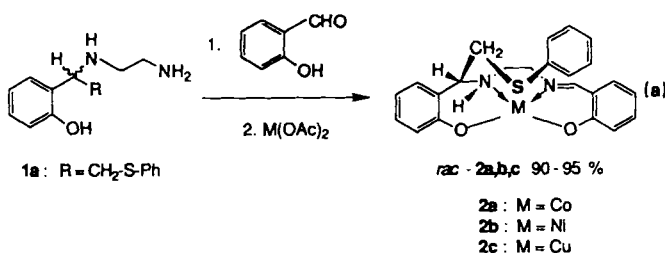
Sauerstoffaktivierung mit Übergangsmetallkomplexen: Nickelkatalysierte Oxidation eines pentakoordinierten Substrats**

Von Albrecht Berkessel*, Jan W. Bats und Christine Schwarz

Selektive Oxidationen, z. B. die Epoxidierung^[1] und Bis-Hydroxylierung^[2] nach Sharpless et al., gehören zu den wichtigen Methoden der modernen Organischen Synthese. Als Fernziel der Entwicklung von Methoden zur selektiven Oxidation kann die regio- und stereoselektive Funktionalisierung möglichst nicht aktivierter Substrate mit dem am leichtesten verfügbaren Oxidans, molekularem Sauerstoff, gesehen werden.

Hydroxylierungen mit Mikroorganismen^[3] oder mit isolierten Monooxygenasen wie Cytochrom P-450^[4] erfüllen die genannten Anforderungen, sind aber als enzymatische Umsetzungen z. B. wegen ihrer Substratspezifität nicht beliebig anwendbar. Eine Alternative ist die Entwicklung niedermolekularer Katalysatoren, die im Idealfall selektive Reaktionen an beliebigen Substraten möglich machen sollen („Enzym-Modelle“). Sowohl mit einigen Monooxygenase-Modellen^[5-7] als auch mit Modellverbindungen für Dioxygenasen wie der Catechol-Dioxygenase^[8a-c] konnte molekularer Sauerstoff bereits als selektives Oxidationsmittel verwendet werden. Wir haben nun das von Dioxygenasen und ihren Modellen genutzte Prinzip, durch Koordination von Sauerstoff und Substrat an ein geeignetes Übergangsmetall-Ion die Sauerstoffübertragung einzuleiten oder zu steuern^[8,9], auf eine Oxidationsreaktion ohne natürliches Vorbild an einem für Oxygenasen bislang unbekannten Metallzentrum (Ni^{2+}) erweitert.

Durch Umsetzung des Diamins **1a** mit Salicylaldehyd und dem Acetat von Co^{2+} , Ni^{2+} oder Cu^{2+} wurden die Chelatkomplexe **rac-2a-c** erhalten [Gl. (a)], von denen **rac-2b** und **rac-2c** kristallstrukturanalytisch untersucht wurden^[10].



* Dr. A. Berkessel, Dr. J. W. Bats [*], Dr. C. Schwarz [* * *]
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[*] Röntgenstrukturanalyse

[* *] Neue Adresse:
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

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