

- [10] a) J. Han, T. M. Loehr, Y. Lu, J. S. Valentine, B. A. Averill, J. Sanders-Loehr, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 4256–4263; b) Y. Lu, L. B. LaCroix, M. D. Lowery, E. I. Solomon, C. J. Bender, J. Peisach, J. A. Roe, E. Gralla, J. S. Valentine, *ibid.* **1993**, *115*, 5907–5918.
- [11] Es wurden keine Veränderungen im UV-VIS-Spektrum von Met121Gly-Azurin in Gegenwart der folgenden Anionen ($c > 2 \text{ M}$ bei pH 8.0 festgestellt: Acetat, Bromid, Chlorid, Cyanat, Fluorid, Nitrid oder Phosphat.
- [12] B. C. Dave, J. P. Germanas, R. S. Czernuszewicz, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12175–12176.
- [13] a) A. W. Addison in *Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives* (Hrsg.: K. D. Karlin, J. Zubietta) Adenine, New York, **1985**, S. 109–128; b) J. Peisach, W. E. Blumberg, *Arch. Biochem. Biophys.* **1974**, *165*, 691–708.
- [14] Durchgeführt mit Hilfe von „Quanta Package“ anhand der von Nar et al. [3a] beschriebenen Struktur als Grundlage.
- [15] S. E. Shadle, J. E. Penner-Hahn, H. J. Schugar, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 767–776.
- [16] O. P. Anderson, J. Becher, H. Frydendahl, L. F. Taylor, H. Toftlund, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 699–701.

Synthese und Reaktionen von Vinylisoselenocyanaten**

Klaus Banert* und Christoph Toth

Professor Harald Günther zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Existenz von Isoselenocyanaten („Selenosenfölen“) war lange Zeit unsicher^[11], in den letzten Jahren ist jedoch die Synthese diverser Aryl- und Alkylderivate gelungen^[2]. Dagegen waren Vinylisoselenocyanate unseres Wissens bisher unbekannt. Wir berichten über Isomerisierungsreaktionen, die sich von der bekannten Äquilibrierung^[3] von Allylselenocyanat **1** und Allylisoselenocyanat **2** ableiten, jedoch erstmals die Isoselenocyanato-Funktion in eine *Vinyl*-Position dirigieren. Über diese [3,3]-sigmatropen Umlagerungen gelingt die Synthese der hochreaktiven Allenylisoselenocyanate **4** sowie der Isoselenocyanat-substituierten 1,3-Butadiene **11** und **15**.

Über eine Gasphasenthermolyse^[4] der Prop-2-inylselenocyanate **3**^[5] stellt sich ein Gleichgewicht mit den Allenen **4** ein (Schema 1), die wegen ihrer ausgeprägten Neigung zur Polymerisation nur in Lösung zu handhaben sind, aber dennoch durch Flash-Chromatographie (SiO_2 , Hexan/ Et_2O 10:1) gereinigt werden können (Charakterisierung siehe Tabelle 1). Erneute

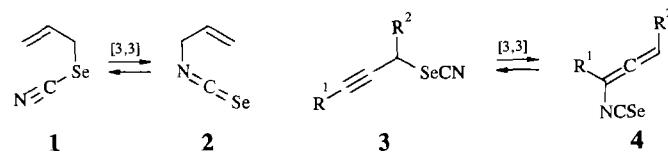


Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **4a–c**, **5** und **9** [a].

4a: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.44$ (d, $^4J = 6.4, 2\text{H}$; H-3), 6.16 (t, $^4J = 6.4, 1\text{H}$; H-1); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 86.30$ (t; C-3), 89.51 (br. d; C-1), 128.40 (v. br. s; NCSe), 210.88 (s; C-2); GC-MS: m/z (%): 145 (82) [M^+], 118 (38) [$M^+ - \text{HCN}$], 39 (100) [C_3H_3^+]; IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 2080$ (NCSe)

4b: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.79$ (dd, $^3J = 7.4, 5J = 2.7, 3\text{H}$; H-4), 5.80 (dq, $^3J = 7.4, 4J = 5.9, 1\text{H}$; H-3), 6.03 (dq, $^4J = 5.9, 5J = 2.7, 1\text{H}$; H-1); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.62$ (q; C-4), 87.94 (br. d; C-1), 97.63 (d; C-3), 126.90 (br. s; NCSe), 206.26 (s; C-2)

4c: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.96$ (t, $^5J = 3.2, 3\text{H}$; CH_3), 5.24 (q, $^5J = 3.2, 2\text{H}$; CH_2); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 18.97$ (q; CH_3), 83.73 (t; CH_2), 98.75 (br. s; NCSe), 128.18 (br. s; NCSe), 208.03 (s; C-2)

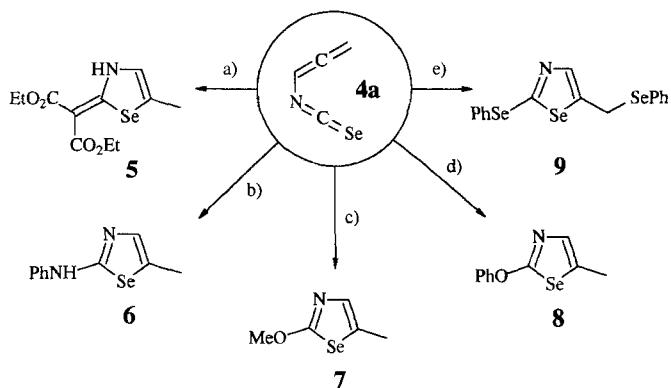
5: gelbe Kristalle: Schmp. 128 °C; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.35$ (t, $^3J = 7.1, 6\text{H}$; CH_2CH_3), 2.37 (d, $^4J = 1.5, 3\text{H}$; 5- CH_3), 4.27 (q, $^3J = 7.1, 4\text{H}$; CH_2), 6.92 (q, $^4J = 1.5, 1\text{H}$; H-4), 12.70 (s, 1H; NH); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 13.68$ (q, 2C; CH_2CH_3), 14.36 (q; 5- CH_3), 60.10 (t, 2C; CH_2CH_3), 87.62 (s; $\text{C}(\text{CO}_2\text{Et})_2$), 122.48 (d; C-4), 128.40 (s; C-5), 168.00 (s), 175.00 (s); IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1650$ (C=O), 1620 (C=O), 1250 (C=O); korrekte Elementaranalyse für $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{NO}_4\text{Se}$

9: hellrote, zähe Flüssigkeit: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.21$ (d, $^4J = 0.9, 2\text{H}$; CH_2), 7.20–7.80 (m, 11 H; 2 \times Ph und H-4); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 25.35$ (t; CH_2), 127.85 (d; Ph), 128.56 (s; C-5), 129.34 (d; Ph), 129.50 (d; Ph), 129.80 (d; Ph), 133.80 (d; Ph), 135.98 (d; Ph), 142.37 (d; C-4), 143.59 (s; i-Ph), 146.15 (s; i-Ph), 164.85 (s; C-2); korrekte Elementaranalyse des Pikrats für $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{N}_4\text{O}_7\text{Se}_3$

[a] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 oder 200 MHz, J in Hz), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 oder 50 MHz, J in Hz), MS (EI, 70 eV, korrekte Isotopenverteilung), IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}), Elementaranalyse (C,H,N).

Gasphasenthermolyse von **4a** belegt die Äquilibrierung **3a** \rightleftharpoons **4a**^[6].

Im Gegensatz zu Allenylisocyanaten^[7], aber analog Allenylisothiocyanaten^[8] liefern die Verbindungen **4** mit Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- oder Selen-Nucleophilen heterocyclische Produkte (Schema 2). Die Umsetzungen zu den Selenazolen **5–9**^[9] (Tabelle 1) zeigen, daß **4a** deutlich langsamer mit Nucleophilen reagiert als das ungewöhnlich reaktive Allenylisothiocyanat^[8].

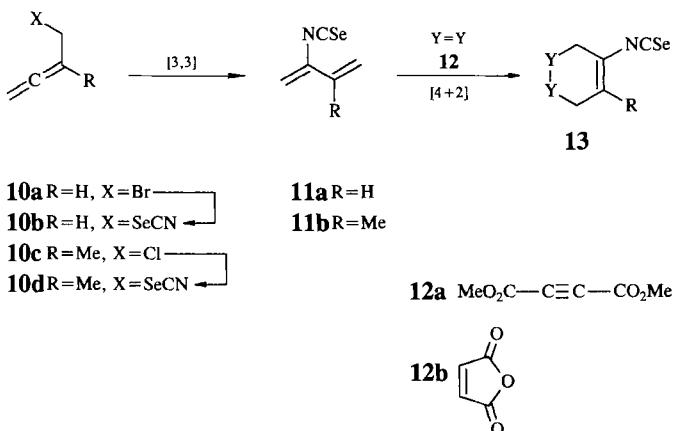


Schema 2. Umsetzungen von **4a** mit Nucleophilen zu den Selenazolen **5–9**: a) NaH , $\text{CH}_2(\text{CO}_2\text{Et})_2$, dann **4a**, 20 °C, 2 h, dann NH_4Cl , H_2O (65%); b) PhNH_2 , Et_2O , Hexan, 60 °C, 17 h (60%); c) MeOH , 60 °C, 24 h (50%); d) PhOH , NEt_3 , Et_2O , Hexan, 60 °C, 48 h (88%); e) NaH , THF , Ph_2Se_2 (Überschub), 75 °C, 1.5 h, dann **4a**, 40 °C, 5 h und 20 °C, 16 h, dann NH_4Cl , H_2O (50%).

Nicht nur die Prop-2-inylselenocyanate **3**, sondern auch die Buta-2,3-dienylselenocyanate **10b** und **10d**, die aus den Vorläufern **10a**^[10] bzw. **10c**^[11] und Kaliumselenocyanat leicht zugänglich sind, eignen sich für Umlagerungen, die eine Isoselenocyanato-Funktion in eine Vinyl-Position dirigieren. Durch Gasphasenthermolyse^[4] (bei **10d** auch durch Thermolyse in Lösung) entstehen aus **10b** und **10d** praktisch irreversibel die 1,3-Diene **11a** bzw. **11b** (Schema 3, Tabelle 2). Mit den reaktiven Dienophilen **12** geht **11b** [4 + 2]-Cycloadditionen unter Bildung von **13** ein.

[*] Prof. Dr. K. Banert, Dipl.-Chem. C. Toth
Lehrstuhl für Organische Chemie der Technischen Universität Chemnitz-Zwickau
Straße der Nationen 62, D-09111 Chemnitz
Telefax: Int. + 371/531-1839
E-mail: email@chemie.tu-chemnitz.de

[**] Umlagerungsreaktionen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.
– 4. Mitteilung: K. Banert, S. Groth, H. Hückstädt, K. Vrobel, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1994**, 95–96, 323–324.



Schema 3. Ausbeuten: **10b** 92%; **10d** 88%; **11a** 90%; **11b** 90%; **13** aus **11b** und **12a** 50%; **13** aus **11b** und **12b** 50%.

Bei der Thermolyse in stark verdünnter Toluol-Lösung erhält man aus dem Bis(selenocyanat) **14**^[12] über eine doppelte sigma-trope Isomerisierung das Bis(isoselenocyanat) **15** (12% Ausbeute; Tabelle 2), das durch Flash-Chromatographie (SiO₂, Hexan/Et₂O 10:1) von nicht umgesetztem **14** (26%) abgetrennt werden kann. Wegen der geringen Flüchtigkeit von **14** und der extremen Polymerisationsfähigkeit von **15** ist hier die Gasphasenthermolyse mit erheblicher Zersetzung bei der Verdampfung und unbefriedigenden Ausbeuten (ca. 1%) verbunden.

Bei der Behandlung von **15** mit Triethylphosphit, Triphenylphosphan oder polymergebundenem Triphenylphosphan entsteht rasch und glatt das Bis(isocyanid) **16a**. Dieses 2,3-Diisocyanobuta-1,3-dien bildet die zentrale Struktureinheit der Xanthocilline **16b**^[13], einer Gruppe natürlicher Antibiotica. Ana-

Tabelle 2. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **11a**, **b**, **15**, **16a** und **17a**, **b** [a].

11a: $^1\text{H-NMR}$: δ = 5.17(br. s, 1 H; H-1), 5.31 (br. s, 1 H; H-1), 5.37 (dd, 3J = 10.3, 5J = 1.5, 0.8, 1 H; E -H-4), 5.59 (d, 3J = 16.7, 1 H; Z -H-4), 6.27 (dd, 3J = 16.7, 10.3, 1 H; H-3); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 114.68 (dd; CH_2), 117.97 (dd; CH_2), 128.46 (br. s; NCs), 131.18 (d, C-3), 134.28 (s; C-2)

11b: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.88$ (dd, $^4J = 0.7, 1.4$, 3H; CH_3), 5.18 (ddqd, $^5J = 1.7, 0.8$, $^4J = 1.4$, $^2J = 1.0, 1\text{H}$; E-H-4), 5.24 (ddd, $^5J = 0.8, 0.7$, $^2J = 1.0, 1\text{H}$; E-H-1), 5.29 (ddd, $^5J = 1.7, 0.7$, $^2J = 1.0, 1\text{H}$; Z-H-1), 5.40 (ddqd, $^5J = 0.7, 0.7$, $^4J = 0.7$, $^2J = 1.0, 1\text{H}$; Z-H-4); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 18.95$ (q; CH_3), 112.39 (t; CH_2), 116.43 (dd; CH_2), 128.30 (v. br. s; NCSe), 135.83 (br. s; C-2), 136.50 (s; C-3); IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 2100$ (NCSe)

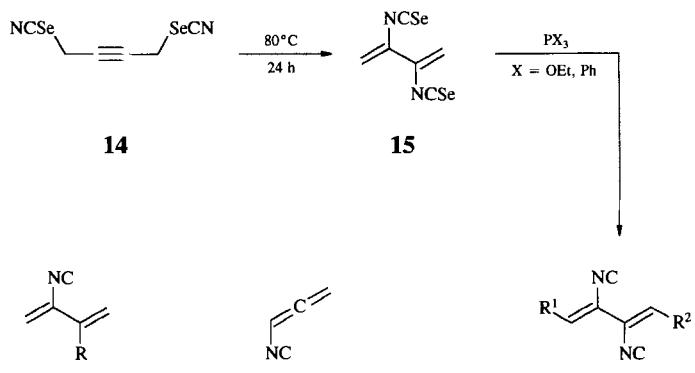
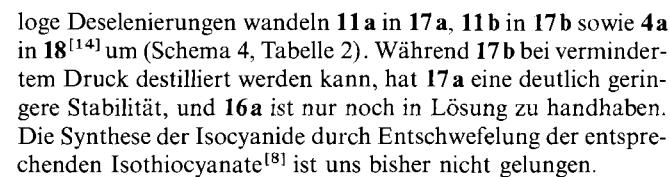
15: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.56$ (d, $^2J = 1.2$, 2 H), 5.70 (d, $^2J = 1.2$, 2 H); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 114.83$ (t; CH_2), 130.01 (s), 133.46 (br. s); IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 2062$ (NCSe)

16a: δ = 5.82 (br. t, 2H), 6.09 (v. br. t, 2H); ^{13}C -NMR: δ = 118.30 (t; CH_2), 169.30 (br. s; NC); GC-MS: m/z (%): 104 (13) [M^+], 77 (95) [$M^+ - \text{HCN}$], 52 (100); IR (CDCl_3): $\tilde{\nu}$ = 2130 (NC)

17a: unangenehm stehend riechende Flüssigkeit: $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.27$ (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{N}) = 5.4$, 1 H; $\text{E}-\text{H}1$), 5.41 (d, $^3\text{J} = 10.1$, 1 H; $\text{E}-\text{H}4$), 5.45 (t, $^3\text{J}(\text{H},\text{N}) = 2.0$, 1 H; $\text{Z}-\text{H}1$), 5.67 (d, $^3\text{J} = 16.3$, 1 H; $\text{Z}-\text{H}4$), 6.23 (ddt, $^3\text{J} = 16.3$, 10.1, $^3\text{J}(\text{H},\text{N}) = 2.7$, 1 H; $\text{H}-3$); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 116.88$ (t; CH_2), 118.55 (t; CH_2), 129.53 (d; C-3), 132.19 (t, $J(\text{C},\text{N}) = 5.3$; C-2), 164.75 (t, $J(\text{C},\text{N}) = 5.3$; NC); GC-MS : m/z (%): 79 (42) [M^+], 52 (100) [$M^+ - \text{HCN}$]; $\text{IR}(\text{CCl}_4)$: $\tilde{\nu} = 2130$ (NC)

17b: unangenehm stechend riechende Flüssigkeit: Sdp. 55 °C, 42 Torr; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.92$ (ddd, $^4J = 1.4, 0.7$, $^5J = 0.3$, 3 H; CH_3), 5.27 (ddqd, $^5J = 1.6, 0.7$, $^4J = 1.4$, $^2J = 0.7$, 1 H; E-H-4), 5.36 (dddt, $^5J = 0.7, 0.7$, $^2J = 0.7$, $\text{J(H,N)} = 5.5$, 1 H; E-H-1), 5.50 (ddqd, $^5J = 1.6, 0.7, 0.3$, $^2J = 0.7$, $\text{J(H,N)} = 2.7$, 1 H; Z-H-1), 5.58 (dddq, $^5J = 0.7, 0.7$, $^2J = 0.7$, $\text{J(H,N)} = 2.7$, 1 H; Z-H-4); $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 18.55$ (q; CH_3), 114.58 (t; C-1), 117.43 (t; C-4), 134.13 (t, $\text{J(C,N)} = 11.3$; C-2), 134.99 (s; C-3), 163.46 (br. s; NC); GC-MS: m/z (%): 93 (40) [M^+], 66 (100) [$M^+ - \text{HCN}$], 53 (60) [C_4H_5^+]; IR (CDCl_3): $\tilde{\nu} = 2130$ (NC)

[a] $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 300 oder 200 MHz, J in Hz), $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 75 oder 50 MHz, J in Hz), MS (EI, 70 eV, korrekte Isotopenverteilung), IR ($\tilde{\nu}$ in cm^{-1}).



Schema 4. Ausbeuten: **16a** aus **15** und $\text{P}(\text{OEt})_3$, 82 % ($^1\text{H-NMR}$); **16a** aus **15** und PPh_3 , quantitativ ($^1\text{H-NMR}$); **17a** aus **11a** und PPh_3 , 30%; **17b** aus **11b** und PPh_3 , 88%; **18** aus **4a** und $\text{P}(\text{OEt})_3$, 87% ($^1\text{H-NMR}$).

Zur Zeit versuchen wir, über ähnliche sigmatrope Umlagerungen Hinweise auf bisher unbekannte Isotellurocyanate^[2c] zu erhalten.

Eingegangen am 11. März 1995 [Z 7791]

Stichworte: Isocyanide · Isoselenocyanate · Selenverbindungen · Umlagerungen

- [1] H. Rheinboldt, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th Ed. 1952-, Bd. 9, 1955, S. 951.

[2] Übersichten: a) C. Paulmier, *Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis*, Pergamon, Oxford, 1986, S. 70–71; b) *The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds*, Vol. 2 (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, 1987; c) A. Toshimitsu, S. Uemura in [2b]; S. 541–590; d) F. S. Guziec in [2b], S. 215–273; e) E. Bulka in *The Chemistry of Cyanates and their Thio Derivatives, Part 2* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, 1977, S. 887–922.

[3] a) T. Tarantelli, D. Leonei, *Ann. Chim. (Rome)* 1963, 53, 1113–1122; b) A. Fava, *Chem. Org. Sulfur Compd.* 1966, 2, 73–91.

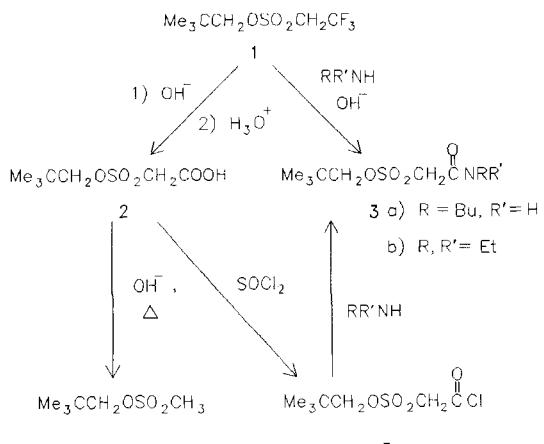
[4] Durch ein mit Raschig-Ringen gefülltes, auf 350–400 °C aufgeheiztes Glasrohr (ca. 45 × 1.5 cm) wird das Selenocyanat bei ca. 0.1–0.01 Torr ohne ein Trägergas geleitet. Das Produkt wird in einer Kühlgefalle aufgefangen und spätestens beim Aufstaunen mit einem inerten Lösungsmittel verdünnt, um Polymerisationsreaktionen zu unterbinden. Gasphasenthermolysen von 3 unterhalb von 350 °C führen zu unvollständiger Äquilibrierung (Verhältnis 3:4 vergrößert), während bei Thermolysen oberhalb von 400 °C ein konstantes Verhältnis 3:4 (siehe Schema 1), aber auch die Bildung diverser (flüchtiger) Folgeprodukte beobachtet wird. Unter optimierten Bedingungen ist die nahezu rückstandslose Verdampfung von 3 möglich, die Abscheidung von Zersetzungprodukten im Pyrolyserohr kann jedoch nicht völlig unterdrückt werden.

[5] Alle Selenocyanate werden durch Umsetzung von Halogenverbindungen oder Sulfonaten mit Kaliumselenocyanat in DMSO synthetisiert. Unter diesen Bedingungen kann die Bildung von $S_{N}2$ -Produkten, z.B. die Reaktion von 1-Methylprop-2-inyltosylat („3-Tosyloxy-1-butin“) zu 1-Selenocyanato-1,2-butadien, weitgehend zurückgedrängt werden. Ausbeuten: **3a** 80% aus dem Bromid, Sdp. 55–60 °C/2 Torr; **3b** 80% aus dem Tosylat, Sdp. 60–61 °C/3 Torr; **3c** 33% aus dem Tosylat, Sdp. 50 °C/0.1 Torr.

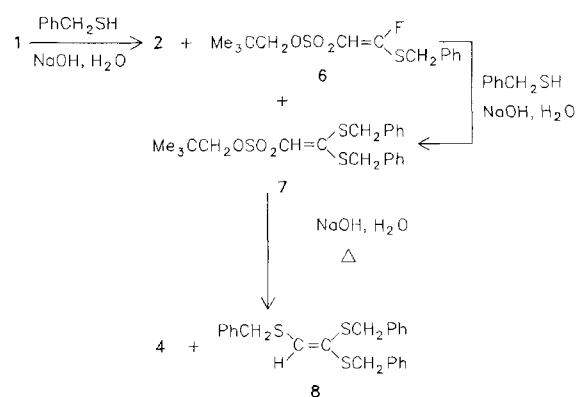
[6] Zum Vergleich: Die Äquilibrierung der Allylverbindungen ergibt **1:2** = 73:27 (¹H-NMR, 80 °C, CDCl₃).

[7] K. Banert, S. Groth, *Angew. Chem. 1992, 104, 865–867; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1992, 31, 866–868.*

- [8] K. Banert, H. Hückstädt, K. Vrobel, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 72–74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 90–92.
 [9] Eine alternative Synthese des Selenazols 6: E. Bulka, K.-D. Ahlers, H. Ewert, W. Haase, P. Meier, W. Pilz, *Chem. Ber.* **1968**, *101*, 1910–1916.
 [10] J. Pernet, B. Randrianoelina, L. Migniac, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *174*, 1–13.
 [11] E. D. Bergmann, D. Herrman, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 4013–4015.
 [12] R. Gleiter, S. Rittinger, H. Langer, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 357–363.
 [13] a) W. Rothe, *Pharmazie* **1950**, *5*, 190; b) I. Hagedorn, H. Tönjes, *ibid.* **1956**, *11*, 409–410; **1957**, *12*, 567–580; c) H. Achenbach, H. Strittmatter, W. Kohl, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 3061–3066.
 [14] a) J. W. Zwikker, R. W. Stephany, *Synth. Commun.* **1973**, *3*, 19–23; b) R. W. Stephany, M. J. A. de Bie, W. Drenth, *Org. Magn. Reson.* **1974**, *6*, 45–47.



Schema 1. Reaktionen von Neopentyltresylat 1 mit Aminen und Hydroxid sowie weitere Umsetzungen.



Schema 2. Reaktionen von 1 mit Phenylmethanthsol und Hydroxid sowie weitere Umsetzungen.

gigkeit vom Mengenverhältnis der Edukte. Bei äquivalenten Mengen entstanden **2**, die stereoisomeren Fluormonosulfide (*E*)-**6** und (*Z*)-**6** sowie das Ketendithioacetal **7** im Verhältnis 3:3:1:3. Mit drei Äquivalenten Thiol bestand das Produkt hauptsächlich aus **7** (80 % Ausbeute). Die Struktur von **7** folgt aus seiner Bildungsweise, den Spektren und der langsamen Umwandlung mit NaOH in heißem wäßrigen Dioxan zu Neopentylmesylat **4**; wahrscheinlich läuft diese Reaktion über **2**, das unter diesen Bedingungen leicht **4** bildet. Die Struktur von **6** ergibt sich klar aus den Spektren und der leichten Weiterreaktion mit dem Thiolat zu **7**; die *trans*-Anordnung von H und F in (*E*)-**6** wurde dem Isomer mit der größeren Kopplungskonstante J_{H-F} zugeordnet. Die Bildung von **8** kann leicht durch die Reaktion von **7** mit PhCH_2S^- , welches zusammen mit **4** entsteht, erklärt werden. Vermutlich läuft die Reaktion über **9**, das aus **7** und PhCH_2S^- gebildet wird und das dann ein Alkylsulfit-Ion abspaltet. In einem getrennten Experiment erhielten wir **8** in guter Ausbeute aus **7** und PhCH_2SH in Gegenwart von Natronlauge. Die Identität von **8** wurde durch Synthese aus Trichlorethylen und PhCH_2S^- nach einer Literaturvorschrift^[8] bestätigt.

Die Bildung der Verbindungen **2**, **3**, **6** und **7** kann nun leicht dadurch erklärt werden, daß man als ersten Schritt der Umsetzung einen E1cB-Prozeß annimmt, der **10** liefert (Schema 3). Dieses reagiert nach Art einer Michael-Addition zu **11**, das un-

Reaktionen von Neopentyl-2,2,2-trifluorethan-sulfonat (Neopentyltresylat) mit Nucleophilen: Modellstudie zur Kupplung von Nucleophilen mit Tresylagarose**

James F. King* und Manjinder Singh Gill

Nach einer 1994 veröffentlichten Arbeit von Jennissen und Mitarbeitern^[1] ist der bislang als gültig erachtete Mechanismus der Reaktion von 2,2,2-Trifluorethansulfonylagarose (Tresylagarose) mit Nucleophilen wie Hydroxid, Thiolat und primären Aminen zu revidieren. Auch wenn die Autoren zeigen konnten, daß hier keine einfache S_N2 -Reaktion am Kohlenstoff vorliegt, halten wir die revidierten Strukturen der Kupplungsprodukte – eine Alkylschwefelsäure, ein Dialkylthiosulfat und ein Dialkylsulfamat – für nicht richtig und ihre Entstehung durch keinen der gängigen Reaktionsmechanismen für erklärbar. Viel wahrscheinlicher erscheint uns, daß sich die Nucleophile nach Art einer β -Eliminierung/Michael-Addition anlagern, wie das Stirling^[2] bei Verbindungen des allgemeinen Typs $-\text{SO}_2-\text{CH}-\text{C}-\text{Lg}$ (Lg = Abgangsgruppe) festgestellt hatte. Ähnliche Umsetzungen z.B. von Tresylfluorid zu Sulfoessigsäure und verwandten Verbindungen^[3] sowie von einem Tresylat zu einem Mesylat sind beschrieben worden^[4]. Wir stellen nun Versuche mit Neopentyltresylat **1** vor, einer Modellverbindung, die wir wählten, um 1) Probleme bei der Strukturbestimmung von Polymeren zu umgehen, um 2) zu zeigen, daß eine S_N2 -Reaktion am primären C-Atom unwahrscheinlich ist^[5] und um 3) die Kupplungsreaktionen von Tresylagarose mit Aminen und Thiolen besser verstehen zu können.

Die Reaktionen von **1** und Folgereaktionen der Produkte sind in den Schemata 1 und 2 zusammengefaßt; Strukturzuordnungen erfolgten durch ^1H -, ^{13}C -NMR- und IR-Spektroskopie sowie massenspektrometrisch (siehe Tabelle 1). Struktur **2** für das Produkt der Reaktion von **1** mit Hydroxid folgt aus dessen Decarboxylierung zu Neopentylmesylat **4**. Die Umsetzung von **2** zum Säurechlorid **5** und dessen Reaktion mit Butylamin und Diethylamin liefert dieselben Amide **3a** bzw. **3b**, wie sie auch aus **1** mit den genannten Aminen entstehen.

Bei der Reaktion von **1** mit Phenylmethanthsol in Gegenwart von NaOH variierte die Produktzusammensetzung in Abhän-

[*] Prof. J. F. King, M. S. Gill
 Department of Chemistry
 University of Western Ontario
 London, Ontario N6A 5B7 (Kanada)
 Telefax: Int. + 519/661 3022

[**] Diese Arbeit wurde vom kanadischen Natural Sciences and Engineering Research Council gefördert.