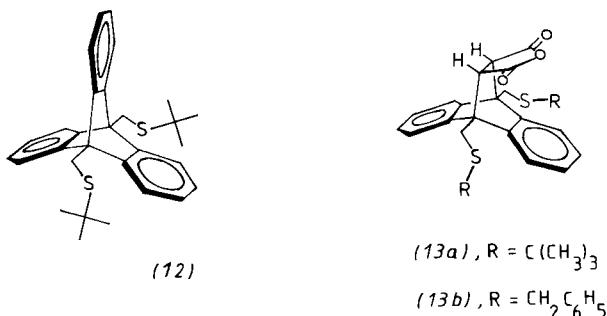


An (10) wird ein Durchschwingen des Triptycen-analogen Gerüsts unter der – zu kurzen – Brücke gleichfalls nicht beobachtet, auch nicht beim Erwärmen auf 120°C (bei höherer Temperatur tritt langsame Zersetzung ein). Auffällig ist noch die Hochfeldverschiebung der zum Stickstoff *ortho*-ständigen Phenylprotonen im *N*-Phenylmaleimid-Addukt (10b). Nach dem Kalottenmodell sollten diese Protonen jeweils durch Phenylrotation um die C—N-Bindung in den Bereich des abschirmenden Anisotropie-Effekts des darunterliegenden Benzolrings gelangen. Ähnliches zeigt erwartungsgemäß die offenkettige Verbindung (11), die analog durch Diels-Alder-Reaktion von 9,10-Dimethylanthracen mit *N*-Phenylmaleimid erhältlich ist.

Weiteren Einblick in die sterischen Verhältnisse des überbrückten Triptycensystems ermöglichen Vergleiche mit den offenkettigen Analoga (12) und (13).



In der *tert*-Butylverbindung (12) ist die Rotation um die Triptyceny— $\text{CH}_2\text{S}$ -Bindung sterisch behindert: Die Resonanzsignale der  $\text{H}_\alpha\text{H}_\beta$ -Protonen der aromatischen Ringe sind verbreitert, und zwar der  $\alpha$ -Teil stärker als der  $\beta$ -Teil. Beim Abkühlen beobachtet man eine Aufspaltung des  $\alpha$ -Teils in zwei Signale mit dem Intensitätsverhältnis 2:1, da die Rotation der  $\text{CH}_2\text{SrBu}$ -Gruppe eingefroren wird [Rotationsbarriere  $\Delta G_r^\ddagger \approx 15.7 \text{ kcal/mol}$  (65.7 kJ/mol)]. Diese Befunde sind in Einklang mit denen an 9,10-Bis(chlormethyl)triptycen<sup>[6]</sup>. In der Benzylverbindung (13b) ist die entsprechende Rotation weniger gehindert [ $\Delta G_c^\ddagger < 10 \text{ kcal/mol}$  (42 kJ/mol)]. Die NMR-Signale der aromatischen Protonen sind nicht verbreitert; die diastereotopen Brückenkopf- $\text{CH}_2$ -Protonen absorbieren als AB-System.

Eingegangen am 14. September 1977 [Z 845]

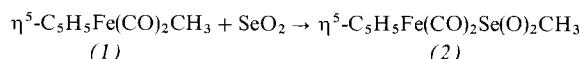
- [1] 13. Mitteilung über C—C-Bindungsknüpfung durch Sulfonpyrolyse. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. G. Hohner danken wir für Diskussionsbeiträge. – 12. Mitteilung: L. Rossa, F. Vögtle, J. Chem. Res. (S) 1977, 264.
- [2] a) R. Helder, H. Wynberg, Tetrahedron Lett. 1973, 4321; b) E. H. Hahn, H. Bohm, D. Ginsburg, ibid. 1973, 507; c) T. Mori, K. Kimoto, M. Kawanisi, H. Nozaki, ibid. 1969, 3653; d) Übersicht: J. F. Lieberman, A. Greenberg, Chem. Rev. 76, 349 (1976).
- [3] Zur „doppelt nichtbenzylichen Sulfonpyrolyse“ im günstigeren *o*-Terphenylsystem vgl. F. Vögtle, L. Rossa, Tetrahedron Lett. 1977, 3577.
- [4] Die Bildung von (9a) ist gesichert, die Reinigung stößt jedoch auf Schwierigkeiten. Mit Kalottenmodellen kann die kürzere Brücke in (9a) im Gegensatz zu (9b) nicht aufgebaut werden.
- [5] (7a) zeigt im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum eine sehr starke Hochfeldverschiebung der vier mittleren  $\text{CH}_2$ -Brückenprotonen:  $\delta = 0.0$ . Im entsprechend überbrückten Parabenzenophan absorbieren diese Protonen bei tieferem Feld:  $\delta = 0.7$ .
- [6] Übersicht: M. Oki, Angew. Chem. 88, 67 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 87 (1976).

## Selendioxid-Einschiebung in die Eisen-Methyl-Bindung von $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$ <sup>[1]</sup>

Von Ingo-Peter Lorenz<sup>[\*]</sup>

$\text{SO}_2$ -Einschiebungen in Übergangsmetall-Kohlenstoff-Bindungen werden seit langem zur Synthese von Sulfinito-Komplexen benutzt<sup>[2]</sup>. Entsprechende Einschiebungsreaktionen des homologen  $\text{SeO}_2$  sind bisher unbekannt.

Wir berichten hier über die erste Synthese eines neuen Seleninato-Komplexes<sup>[3]</sup> durch  $\text{SeO}_2$ -Insertion in die Eisen-Methyl-Bindung von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CH}_3$  (1): Frisch sublimiertes  $\text{SeO}_2$  löst sich in einer gut gerührten benzolischen Lösung von (1) vollständig auf, und gleichzeitig entsteht ein Niederschlag von (2) nach



Als Nebenprodukte bilden sich dabei auch wenig  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ , vor allem aber Tris(methanseleninato- $O,O'$ )eisen(III),  $\text{Fe}(\text{O}_2\text{SeCH}_3)_3$ <sup>[3b]</sup>. (2) ist ein brauner, feinkristalliner Feststoff, der an der Luft einige Tage haltbar, im Hochvakuum bis 130°C nicht sublimierbar und in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  sowie  $\text{CH}_3\text{OH}$  nur im nicht gealterten Zustand etwas löslich, in anderen Solventien dagegen unlöslich ist. Zusammensetzung und Struktur der Verbindung ergeben sich aus der Elementaranalyse und dem Massen-,  $^1\text{H}$ -NMR- sowie IR-Spektrum.

Der monomolekulare Aufbau von (2) im gelösten und gasförmigen Zustand geht aus dem Molekulargewicht (gef. 300, osmometrisch in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und dem Massenspektrum hervor, das neben dem Molekülion ( $m/e = 302$  und 304 im natürlichen Isotopenverhältnis, 70 eV, 120°C) die sukzessive Abspaltung der beiden CO-Liganden und der  $\text{CH}_3\text{SeO}_2$ -Gruppe (unter Fragmentierung) sowie als Ion größter Masse das Rekombinationsprodukt  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  zeigt. Bei der 60MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Messung (in  $\text{CD}_3\text{OD}$ ) beobachtet man zwei Singulets bei  $\delta = 3.02$  ( $\text{CH}_3$ ) und 5.05 ( $\text{C}_5\text{H}_5$ ) mit dem erwarteten Intensitätsverhältnis. Die chemische Verschiebung der Methylprotonen schließt eine Fe—C-Bindung aus; die Verschiebung der Cyclopentadienylprotonen von (2) gegenüber der der Ausgangsverbindung (1) zu tieferem Feld kann mit dem elektronegativen Charakter der Seleninatgruppe erklärt werden.

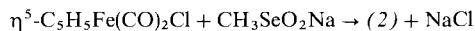
Im IR-Spektrum von (2) erscheinen die beiden  $\nu(\text{C}\equiv\text{O})$ -Frequenzen ( $\text{C}_s$ -Symmetrie, A' + A'') als Singulets bei 2056 und 2009  $\text{cm}^{-1}$  (in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und damit – wie beim entsprechenden Sulfinito-Komplex<sup>[4]</sup> (als Doublets) – um ca. 50  $\text{cm}^{-1}$  höher als im Spektrum von (1); sie deuten eine beträchtliche  $\pi$ -Acceptor-Bindungsfähigkeit des Seleninat-Liganden an. Da im Acyl-CO-Bereich (1700–1580  $\text{cm}^{-1}$ ) keine Absorption auftritt, lässt sich eine der „CO-Insertion“<sup>[5]</sup> analoge Reaktion ausschließen. Im Bereich der  $\nu(\text{SeC})$ - und  $\nu(\text{SeO}_2)$ -Schwingungen findet man  $\nu(\text{SeC})$  wie bei anderen Alkanseleninaten relativlagekonstant bei 570  $\text{cm}^{-1}$  (in KBr); Lage und Frequenzdifferenz von  $\nu_{\text{as}}(\text{SeO}_2)$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{SeO}_2)$  der Verbindung (2) [859 (s) bzw. 728 (s)  $\text{cm}^{-1}$ ; fest/KBr] sprechen für die Koordination der  $\text{RSeO}_2^-$ -Gruppe über Selen (Seleninato-Se-Typ)<sup>[3]</sup>. Somit kann (2) als stabiles metallorganisches Derivat der hochreaktiven Selenone betrachtet werden. Für eine Umkehrung der Bildungsreaktion, d. h. die Abspaltung von  $\text{SeO}_2$  aus (2), gibt es keine Hinweise.

(2) lässt sich in rotbraunen, feinkristallinen Nadeln ( $\text{Fp} = 140^\circ\text{C}$ ) auch durch Umsetzung von  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cl}$

[\*] Dr. I.-P. Lorenz

Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

mit Natrium-methanseleninat in Dichlormethan oder Methanol darstellen<sup>[3b]</sup>:



#### Arbeitsvorschrift<sup>[6]</sup>

In der Lösung von 3.88 g (20 mmol) (1) in 50 ml Benzol suspendiert man 2.22 g (20 mmol) frisch sublimiertes  $\text{SeO}_2$ , röhrt 5 h bei 50°C, filtriert und wäscht unverbrauchtes (1) und  $[\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$  mit Benzol aus. Nach kurzem Trocknen wird der Rückstand in einer Durchflußextraktionsfritte ca. 6 h mit 70 ml siedendem Dichlormethan behandelt, die dabei erhaltene Lösung eingeengt und abgekühlt, wobei sich ein brauner kristalliner Stoff abscheidet. Filtrieren, Waschen mit Petrolether und Vakuumtrocknung ergeben 720 mg (12 %) (2),  $\text{Fp} = 138\text{--}139^\circ\text{C}$ . Im Extraktionsrückstand findet sich ausschließlich  $\text{Fe}(\text{O}_2\text{SeCH}_3)_3$ <sup>[3b]</sup>.

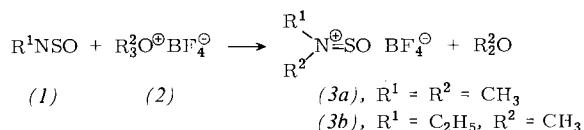
Eingegangen am 12. Oktober 1977 [Z 867]

- [1] 9. Mitteilung über Koordinationschemie ambivalenter Liganden. – 8. Mitteilung: *I.-P. Lorenz, J. K. Thekumpampil*, Z. Naturforsch. B, im Druck.
- [2] *G. Vitzthum, E. Lindner*, Angew. Chem. 83, 315 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 315 (1971); *A. Wojcicki*, Adv. Organomet. Chem. 12, 32 (1974); zit. Lit.
- [3] a) *Vgl. C. Preti, G. Tosi*, Spectrochim. Acta A 31, 1139 (1975); zit. Lit.; b) *I.-P. Lorenz*, unveröffentlicht.
- [4] *J. P. Bibler, A. Wojcicki*, J. Am. Chem. Soc. 88, 4862 (1966).
- [5] *F. Calderazzo*, Angew. Chem. 89, 305 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 299 (1977).
- [6] Auf analoge Weise wurde inzwischen auch  $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Se}(\text{O})_2\text{CH}_3$  dargestellt [3b].

## Reaktive Derivate aliphatischer *N*-Sulfinylamine – Alkylierung von *N*-Sulfinylalkylaminen und Bis(*tert*-butyl)-schwefeldiimid

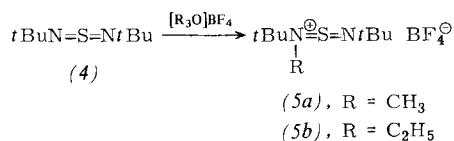
Von Günter Kresze und Michael Rössert<sup>[\*]</sup>

*N*-Sulfinyldimethylimmonium-hexachloroantimonat ist bekannt<sup>[1]</sup>. Wir haben jetzt gefunden, daß Verbindungen dieses Typs in einfacher Weise durch Alkylierung aliphatischer *N*-Sulfinylamine (1) mit Trialkyloxonium-tetrafluoroboraten (2) zugänglich sind:



So wird das Immoniumsalz (3a) durch direkte Umsetzung des Amins ohne Lösungsmittel bei 15°C mit 97 % Ausbeute erhalten [ $\text{Fp} = 72\text{--}75^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 4.02$  (6H)s]. Analog kann das Ethylderivat (3b) dargestellt werden [Öl;  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CD}_3\text{CN}$ ):  $\delta = 1.52$  (3H) t, 3.82 (3H) s, 4.35 (2H) q,  $J = 7\text{Hz}$ ].

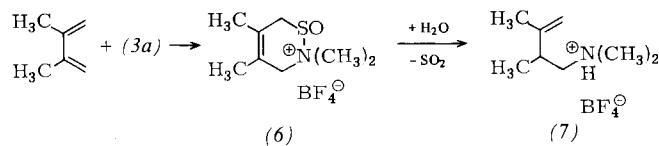
Auch *N,N'*-Bis(*tert*-butyl)schwefeldiimid (4) läßt sich nach dem gleichen Verfahren monoalkylieren:



[\*] Prof. Dr. G. Kresze, Dipl.-Chem. M. Rössert  
 Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

Synthetisiert wurden mit 91 bzw. 92 % Ausbeute die Salze (5a) [ $\text{Fp} = 124^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 1.64$  (9H) s, 1.73 (9H) s, 3.71 (3H) s] und (5b) [ $\text{Fp} = 108^\circ\text{C}$  (Zers.);  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 1.37$  (3H) t, 1.66 (9H) s, 1.73 (9H) s, 4.35 (2H) q,  $J = 7\text{Hz}$ ].

Die Immonium-tetrafluoroborate (3) sind als elektronenarme *N*-Sulfinylverbindungen<sup>[2]</sup> sehr gute Cycloadditionspartner. Beispielsweise reagiert (3a) mit 2,3-Dimethylbutadien in Acetonitril glatt zum Addukt (6) [ $\text{Fp} = 86\text{--}88^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (in  $\text{CD}_3\text{NO}_2$ ):  $\delta = 1.83$  (6H) s (br) ( $\text{CH}_3\text{C}=\text{}$ ), 3.16 und 3.27 (6H) s ( $\text{CH}_3\text{N}$ ), 3.60–4.60 (4H) m ( $\text{CH}_2\text{S}$  und  $\text{CH}_2\text{N}$ )].



Hydrolyse von (6) führt zum (1-Buten-4-yl)ammoniumsalz (7),  $\text{Fp} = 90\text{--}92^\circ\text{C}$ .

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu 10 mmol Trialkyloxonium-tetrafluoroborat gibt man bei 15°C 13 mmol *N*-Sulfinylalkylamin und läßt das Gemisch 10 h bei dieser Temperatur reagieren. Das Rohprodukt wird mit viel Dichlormethan gewaschen [(3a)] oder extrahiert [(3b)] und am Hochvakuum getrocknet.

Analog gelingt die Darstellung von (5a) sowie (5b), jedoch in Dichlormethan als Lösungsmittel. Das Rohprodukt läßt sich aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ether umkristallisieren.

Eingegangen am 13. Oktober 1977 [Z 868a]

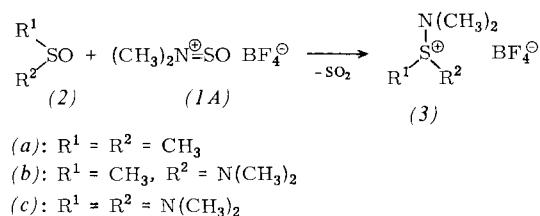
[1] *W. Warthmann, A. Schmidt*, Z. Anorg. Allg. Chem. 418, 61 (1975).

[2] Übersicht: *G. Kresze, W. Wucherpfennig*, Angew. Chem. 79, 109 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 149 (1967).

## Neuer Syntheseweg zu Mono-, Bis- und Tris(amino)sulfoniumsalzen

Von Günter Kresze und Michael Rössert<sup>[\*]</sup>

Reaktive *N*-Sulfinylaminderivate setzen sich mit Sulfoxiden zu Sulfimiden um. Das von uns synthetisierte *N*-Sulfinyldimethylimmonium-tetrafluoroborat (1A)<sup>[1]</sup> gibt bei dieser Reaktion Monoaminosulfonium-tetrafluoroborate wie (3a), es kann analog auch mit Methansulfinsäure-*N,N*-dimethylamid (2b) zum Bis(amino)sulfoniumsalz (3b) oder mit *N,N'*-Sulfinylbis(dimethylamin) zum Tris(amino)sulfoniumsalz (3c) umgesetzt werden.



[\*] Prof. Dr. G. Kresze, Dipl.-Chem. M. Rössert  
 Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching