

kehrt sollten sich bei der Umsetzung von (R)-(-)-2-Methylbutyraldehyd mit (8) *anti*-Cram-Präferenz und chirale Steuerung wieder verstärken. In der Tat läßt sich aus den Daten der Umsetzung von racemischem (4) mit chiralem (8) eine entsprechende Selektivität von 20:1 ableiten! Insgesamt erkennt man, daß die Selektivität durch das chirale Reagens bisher nur zugunsten eines von zwei möglichen Diastereomeren ausreichend erhöht werden konnte.

Weiterhin ist die *anti*-Cram-Präferenz bei der Umsetzung von (8) mit (4) bemerkenswert: Eine derartige *anti*-Cram-Präferenz wurde bisher nur bei der Addition von (Z)-Enolborinaten beobachtet^[3d], nicht jedoch bei der von Lithium-(Z)-enolaten^[3a]. Möglicherweise rührt dies von den bei Bor-Reagentien kompakteren cyclischen Übergangszuständen^[10] her; Molekülmodelle zeigen, daß für (8) der *anti*-Cram-, für (5) der Cram-Übergangszustand weniger gehindert ist.

Eingegangen am 13. Dezember 1979 [Z 410]

- [1] C. Masamune, G. S. Bates, J. W. Corcoran, *Angew. Chem.* 89, 602 (1977); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16, 585 (1977).
 [2] Siehe z. B.: N. Trong-Anh, O. Eisenstein, *Nouveau J. Chim.* 1, 61 (1977), dort weitere Lit.
 [3] a) C. T. Buse, C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 8109 (1977); b) G. Schmid, T. Fukuyama, K. Akasaka, Y. Kishi, *ibid.* 101, 259 (1979), dort Fußnote 15; c) A. I. Meyers, D. M. Roland, D. L. Comins, R. Henning, M. P. Fleming, K. Shimizu, *ibid.* 101, 4732 (1979); d) M. Hirama, D. S. Garvey, L. D.-L. Lu, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3937.
 [4] Das Prinzip der doppelten Stereodifferenzierung (Y. Izumi, A. Tai: *Stereodifferentiating Reactions*. Academic Press, New York 1977, S. 247) wurde kürzlich auf ein ähnliches Problem angewendet: C. H. Heathcock, C. T. White, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 7076 (1979).
 [5] T. Herold, R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 90, 822 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 768 (1978); R. W. Hoffmann, W. Ladner, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4653.
 [6] R. W. Hoffmann, H. J. Zeiß, *Angew. Chem.* 91, 329 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 306 (1979).
 [7] K. G. Hancock, J. D. Kramer, *J. Organomet. Chem.* 64, C29 (1974).
 [8] Der nach [9a] aus enantiomerenreinem (Mosher-Bestimmung [9b]) (S)-(-)-2-Methyl-1-butanol ($[\alpha]_D^{25} = -5.76^\circ$ (unverdünnt)) dargestellte Aldehyd zeigte einen Drehwert von $[\alpha]_D^{25} = +32.5^\circ$ (unverdünnt) (34.5° [9a]). Reduktion mit BH_3/THF [9c] ergab wiederum enantiomerenreinen Alkohol.
 [9] a) W. Kirmse, H. Arold, *Chem. Ber.* 104, 1800 (1971); b) J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 512 (1973); c) D. Enders, H. Eichenauer, *Chem. Ber.* 112, 2933 (1979).
 [10] D. A. Evans, E. Vogel, J. V. Nelson, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 6120 (1979).

Perfluor- und Perchlordisulfen^[**]

Von Rolf Seelinger und Wolfgang Sundermeyer^[*]

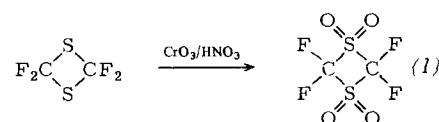
Professor Matthias Seefelder zum 60. Geburtstag gewidmet

Während das zuerst durch Dehydrohalogenierung von Mesylchlorid mit Trimethylamin synthetisierte 1,3-Dithie-

[*] Prof. Dr. W. Sundermeyer, Dipl.-Chem. R. Seelinger
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

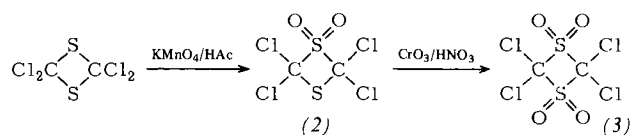
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

tan-1,1,3,3-tetraoxid („Disulfen“) schon länger bekannt ist^[1], war es bisher nicht gelungen, die entsprechende Perfluorverbindung (1) als kleinstes perfluoriertes cyclisches Disulfon zu erhalten^[2]. Nach erfolglosen Versuchen zur Elektrofluorierung von Disulfen^[3] konnten wir nun 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (1) durch Umsetzung von Tetrafluor-1,3-dithietan mit überschüssigem Chromtrioxid in siedender rauchender Salpetersäure herstellen.



Das durch Sublimation isolierbare weiße kristalline Oxidationsprodukt (Fp = 134 °C, Subl.) hat einen eigenartig moderigen Geruch. Die ungewöhnlich hohe Symmetrie des Moleküls (1) (planarer Ring, F- und O-Atome jeweils in einer Ebene senkrecht zueinander und zur Ringebene) wurde durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelt^[4] und erklärt den hohen Dampfdruck. Elementaranalyse, Massenspektrum ($m/e = 228$, M^+ , 5%), ¹⁹F-NMR- (Singulett bei $\delta = 95.9$ rel. CFCl_3 int.) und IR-Daten (1401 vs, 1255 vs, 1201 vs, 1174 vs, 853 vs, 718 s, 522 vs, 510 m und 482 cm^{-1} s) bestätigen die Konstitution der hydrolyseempfindlichen Verbindung, die sich in Tetrachlormethan, Eisessig und Acetonitril löst. Als Nebenprodukt der Synthese von (1) erhielten wir auch das 2,2,4,4-Tetrafluor-1,3-dithietan-1,1-dioxid^[2].

Die analoge Umsetzung von Tetrachlor-1,3-dithietan (dimeres Thiophosgen) gelingt auf diese Weise wegen rascher Hydrolyse nicht, doch ergab die Reaktion mit Kaliumpermanganat in Eisessig das aus Petrolether umkristallisierbare (Fp = 89.5 °C) weiße, ebenfalls leicht zu sublimierbare 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1-dioxid (2) mit 60% Ausbeute.



Aus dem 1,1-Dioxid (2) [Röntgen-Strukturanalyse^[4]; IR: 1372 vs (Sulfongruppe), 1180 vs, 873 m, 820 vs, 696 vs, 558 vs, 535 vs, 398 m und 355 cm^{-1} m] wird oberhalb 120 °C Tetrachlorethylen abgespalten. Bei längerem Aufbewahren läßt sich die Bildung eines geringen Anteils des isomeren 1,3-Dioxids nachweisen (Massenspektrum; IR-Bande bei 1255 cm^{-1}), welches wir jedoch noch nicht rein isolieren konnten. Das nicht halogenierte 1,3-Dithietan-1,3-dioxid ist bekannt^[5].

(2) ist in rauchender Salpetersäure löslich und reagiert darin mit CrO_3 zum 2,2,4,4-Tetrachlor-1,3-dithietan-1,1,3,3-

tetraoxid (3), einer weißen, kristallinen (aus Petrolether), leicht sublimierbaren Substanz (Fp = 200 °C, Kp = 215 °C). Auch die Struktur dieser Perchlorverbindung ist durch das IR-Spektrum (1383 vs, 1156 vs, 1050 m, 912 vs, 710 s, 569 vs, 480 vs, 404 m und 333 cm⁻¹ s) und Röntgen-Strukturanalyse^[4] gesichert.

Aus Tetrabrom-1,3-dithietan^[6] erhielten wir durch Oxidation mit KMnO₄ in Eisessig das zu (2) homologe 1,1-Dioxid (4) mit 45% Ausbeute [IR: 1370 vs, 1162 vs, 740 m, 676 s, 550 s und 500 cm⁻¹ s]; als Verunreinigungen treten hier 2,2-Dibrom-4-oxo-1,3-dithietan^[6] und CBr₄ auf. – (4) läßt sich analog (2) → (3) weiter in das bereits bekannte 2,2,4,4-Tetrabrom-1,3-dithietan-1,1,3,3-tetraoxid^[11] umwandeln.

Arbeitsvorschrift

(1): Zu 15 g getrocknetem CrO₃ in 40 ml rauchendem HNO₃ läßt man innerhalb 2 h unter Rühren 8.3 g (F₂CS)₂ tropfen (Rückflußkühler: –15 °C) und dampft nach 1 h unter Rückfluß am Hochvakuum ein. Aus dem Rückstand wird (1) durch Sublimation abgetrennt und gereinigt; Ausbeute 15%.

(2): Zu 15.8 g KMnO₄ in 80 ml Eisessig gibt man portionsweise 11.4 g gepulvertes (Cl₂CS)₂, so daß die Reaktionstemperatur 40 °C nicht übersteigt. Nach 1 h Rühren bei Raumtemperatur wird das Gemisch auf Eis gegossen, der Niederschlag aus Petrolether umkristallisiert; Ausbeute 60%.

(3): Zu 10 g CrO₃ in 50 ml rauchendem HNO₃ werden 6.5 g (2) innerhalb 1.5 h bei maximal 40 °C gegeben und 1 h weitergerührt. Man gießt auf Eis und kristallisiert den Niederschlag aus Petrolether um; Ausbeute 27%.

Eingegangen am 9. August,
ergänzt am 2. November 1979 [Z 411]

[1] G. Opitz, H. R. Mohl, *Angew. Chem.* 81, 36 (1969); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8, 73 (1969).

[2] R. A. Carboni, J. C. Kauer, US-Pat. 3058 993 (1962); *Chem. Abstr.* 58, 5696 e (1963).

[3] W. Sundermeyer, R. Seelinger, unveröffentlicht.

[4] M. Ziegler, K. Weidenhammer, B. Balbach, unveröffentlicht.

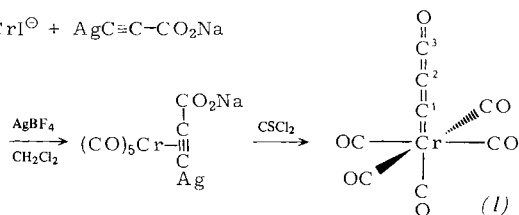
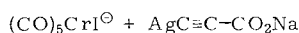
[5] E. Block, E. R. Corey, R. E. Penn, T. L. Renken, P. F. Sherwin, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 5715 (1976).

[6] G. Diderrich, A. Haas, M. Yazdanbakhsh, *Chem. Ber.* 110, 916 (1977).

Komplexstabilisierung von 3-Oxo-propadienyliden (C₃O) mit Pentacarbonylchrom(0)^[**]

Von Heinz Berke und Peter Härter^[*]

Ein einfacher Zugang zu Metallkomplexen mit carbenanalogen Cumulen-Liganden ist über Propiolsäurederivate möglich^[1]. Uns ist jetzt die Synthese von Pentacarbonyl(3-oxo-propadienyliden)chrom(0) (1) gelungen.



[*] Dr. H. Berke, Dipl.-Chem. P. Härter
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 5560, D-7750 Konstanz

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und durch Forschungsmittel der Universität Konstanz unterstützt.

Ausgehend von Pentacarbonyliodochromat und dem Silberacetylid-Derivat des Natriumpropiolats wird nach der Methode von Connor et al.^[2] zunächst vermutlich ein π-Komplex (IR-spektroskopischer Hinweis) erhalten, den wir nicht isolierten, sondern mit Thiophosgen weiter umsetzten. Chromatographisch konnte aus dem Produktgemisch (1) in ca. 35% Ausbeute isoliert werden. Verluste bei der Reinigung durch die hohe Flüchtigkeit dieser schwarzvioletten, in kristallinem Zustand bei Raumtemperatur einige Zeit stabilen Verbindung (Zp = 32 °C) sind kaum zu vermeiden. Die Struktur von (1) ergibt sich aus spektroskopischen Befunden und chemischer Charakterisierung.

Im IR-Spektrum (Lösung in *n*-Hexan) spricht die Absorption der Carbonylliganden für C_{4v}-Symmetrie [2074 w (A₁), 1977 s (E), 1971 cm⁻¹ m (A₁)]. Eine weitere Bande bei 2028 cm⁻¹ (s) ordnen wir der der ν₁-Schwingung von freiem C₃O^[3] äquivalenten Schwingung im Komplex (1) zu, die erwartungsgemäß längerwellig verschoben ist. In der Gasphase treten zwei intensitätsschwächere Absorptionen [2005 m (A₁), 2001 cm⁻¹ s (E)] auf. Eine Bande, die der ν₂-Schwingung des C₃O-Liganden zugeordnet werden könnte, wurde bisher nicht beobachtet. Aber auch bei Untersuchungen an freiem C₃O^[3] sowie an Carbonylmethylverbindungen^[4] wurde diese Bande nicht gefunden.

Die ¹³C-NMR-Daten von (1) sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Chemische Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum von (1) bei –40 °C in Diethylether rel. TMS.

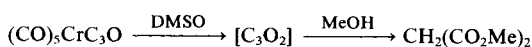
	CO _{cis}	CO _{trans}	C-1	C-2	C-3
δ	212.8	224.0	440.6	—	389.9

Die Werte von δCO_{cis} und δCO_{trans} sowie deren Differenz sind für eine Pentacarbonylchrom-Verbindung normal^[5]. Die vorläufige Zuordnung der beiden extremen Resonanzen zu C-1 und C-3 stützt sich auf die Ladungsverteilung für C₃O in (1) aus MO-Berechnungen nach der Extended-Hückel-Methode^[6].

Im Massenspektrum von (1) beobachtet man die sukzessive Abspaltung von drei CO-Gruppen (m/e = 244 [M]⁺, 216 [M – CO]⁺, 188 [M – 2CO]⁺, 160 [M – 3CO]⁺). Ein weiterer Fragmentierungspfad wird durch das Auftreten von Cr(CO)₆⁺ = [M – C₂]⁺ und dessen CO-Abspaltungsserie angezeigt. Die Intensität des rein organischen Fragmentions m/e = 76 [C₃O]⁺ hängt von der Ionenquellentemperatur ab; es verliert sukzessive Kohlenstoff.

In *n*-Hexan-Lösung zersetzt sich (1) selbst bei 0 °C noch merklich unter Entfärbung. Das metallhaltige Produkt Cr(CO)₆ wird offenbar unter Verlust eines C₂-Fragments gebildet, aus dem in bekannter Reaktionsweise^[7] stark ungesättigte organische Spezies (acetylenische und cumulenische IR-Banden) entstehen können.

Oxidation von (1) nach Casey et al.^[8] und Methanolyse führen nach



zu Malonsäuredimethylester (GC/MS-Analyse).

Unsere Befunde zeigen, daß das zum CO-Molekül cumuloge^[9] C₃O als Ligand stabil ist. Der Komplex (1) läßt sich somit in die Klasse von Koordinationsverbindungen einreihen, bei denen sonst nur in Tieftemperatur-Matrices nachweisbare Partikeln eine beträchtliche Stabilisierung erfahren.