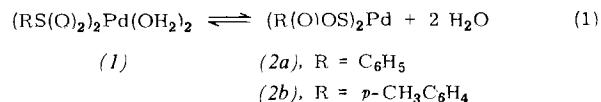


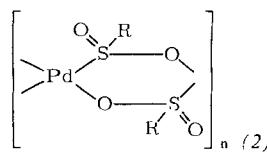
Uns gelang es jetzt erstmals, gezielt Sulfinato-*O,S*-Komplexe von Palladium(II) (2) aus den Aquo-Komplexen (1)^[4] durch Entzug von Wasser mit 2,2-Dimethoxypropan darzustellen.



Zusammensetzung und Struktur der sich bei 90 bzw. 120°C zersetzen den, goldgelben, kristallinen, diamagnetischen Verbindungen (2a) bzw. (2b) ergeben sich aus der Elementaranalyse sowie den Massen- und IR-Spektren. Die Massenspektren der hygroskopischen und sich selbst unter Stickstoff langsam zersetzen den, schwerflüchtigen Komplexe weisen als wesentliche Bruchstücke die Fragmente R^+ , SO_2^+ und SO^+ auf.

Die IR-Spektren zeigen im Bereich zwischen 1220 und 970 cm⁻¹ zwei intensive Absorptionen (als Dubletts), welche $\nu(\text{SO})$ und der pseudo-asymmetrischen SOPd-Valenzschwingung entsprechen ((2a): $\nu(\text{SO}) = 1214 \text{ sst}, 1203 \text{ sst}; \nu_{as}(\text{SOPd}) = 992 \text{ sst}, 978 \text{ Sch.}$ (2b): $\nu(\text{SO}) = 1212 \text{ sst}, 1203 \text{ sst}; \nu_{as}(\text{SOPd}) = 994 \text{ sst}, 975 \text{ Sch.}$; in Nujol). Auffallend ist die ungewöhnlich große Frequenzdifferenz, die eine Koordination nur über Schwefel oder Sauerstoff ausschließt^[1a] und für eine gleichzeitige O,S-Kernverknüpfung charakteristisch ist.

Ein monomerer Bau von (2) ist wegen des hierbei unumgänglichen, sehr gespannten Dreirings auszuschließen. IR-Spektrum und chemisches Verhalten weisen auf eine polymere Struktur hin.



Der RSO_2 -Ligand ist an Edelmetalle wie Palladium(II) infolge ihres weichen Charakters stets über Schwefel geknüpft^[4, 5]. Entzieht man nun den Komplexen (1) das koordinativ gebundene Wasser, so kann die von Pd^{2+} bevorzugte Koordinationszahl 4 nur dadurch erreicht werden, daß zusätzlich eine Pd—O-Bindung geknüpft wird. Diese ist naturgemäß sehr schwach, was sich vor allem im Verhalten der Komplexe (2) gegenüber polaren Solventien zeigt. So ist Reaktion (1) reversibel, auch Methanol oder Acetonitril werden leicht reversibel unter Spaltung der Pd—O-Bindung addiert. Die Komplexe $(\text{RSO}_2)_2\text{PdL}_2$ mit $\text{L} = \text{CH}_3\text{OH}$ oder CH_3CN sind nicht isolierbar, die IR-Spektren in Lösung weisen jedoch für eine Sulfinato-S-Verknüpfung charakteristische Banden auf (z. B. $\text{L} = \text{CH}_3\text{CN}$, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$; $v_{as}(\text{SO}_2) = 1243$, $v_d(\text{SO}_2) = 1057 \text{ cm}^{-1}$). Durch ein- und zweizähnige Liganden wie $\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, Pyridin bzw. 2,2'-Bipyridyl läßt sich die Pd—O-Bindung in (2a) und (2b) irreversibel unter Bildung der schon bekannten Verbindungen $(\text{RSO}_2)_2\text{PdL}_n$ ($n = 1, 2$)^[4] spalten.

Allgemein ist die Bildung von Sulfinato-*O,S*-Komplexen nur unter der Voraussetzung zu erwarten, daß ein überwiegend „weiches“ Zentralatom vorliegt, welches zwar Sulfinato-*S*-Verknüpfung bevorzugt, jedoch zur Erreichung einer begünstigten Koordinationszahl (im vorliegenden Fall KZ = 4) eine zusätzliche *O*-Verknüpfung eingehen muß, falls keine konkurrierenden Liganden anwesend sind.

Arbeitsvorschrift:

Man führt unter N_2 1 mmol (*1a,b*) 10 min bei 20°C mit 3 ml 2,2-Dimethoxypropan und 3 ml Acetylaceton, fügt 30 ml Petroläther hinzu, filtriert ab (D 3), wäscht das kristalline Reak-

tionsprodukt mit Äther und trocknet im Vakuum. Ausbeute 93 % (2a) bzw. 98 % (2b).

Eingegangen am 18. Oktober
in veränderter Form am 8. November 1974 [Z 157]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 54515-74-1 / (1b): 54460-79-6 / (2a): 54460-76-3 /
 (2b): 54460-78-5 / ($C_6H_5SO_2)_2Pd(CH_3CN)_2$: 54460-80-9 /
 CH_3OH : 67-56-1 / CH_3CN : 75-08-5 / $PC(CH_3)_3$: 603-35-0 /
 Pyridin: 110-86-1 / 2,2-Bipyridyl: 366-18-7.

- [1] a) G. Vitzthum u. E. Lindner, Angew. Chem. 83, 315 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 315 (1971); zit. Lit.; b) A. Wojciecki, Accounts Chem. Res. 4, 344 (1971); Advan. Organometal. Chem. 12, 32 (1974); zit. Lit.

- [2] E. Lindner, I.-P. Lorenz u. G. Vitzthum, Angew. Chem. 83, 213 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 193 (1971); E. Lindner u. I.-P. Lorenz, Chem. Ber. 105, 1032 (1972); E. Lindner, I.-P. Lorenz u. G. Vitzthum, ibid. 106, 211 (1973); S. E. Jacobson u. A. Wojciecki, J. Organometal. Chem. 72, 113 (1974); zit. Lit.

- [3] J. Chatt u. D. M. P. Mingos, J. Chem. Soc. A 1969, 1770.

- [4] I.-P. Lorenz, E. Lindner u. W. Reuther, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

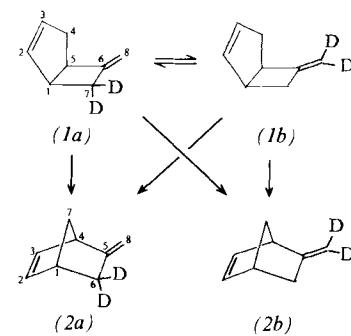
- [5] B. Chiswell u. L. M. Venanzi, J. Chem. S.

Nicht-äquilibrierende Diradikale^{[1]:}

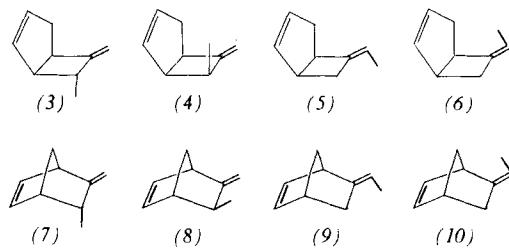
Stereochemie der thermischen Reorganisation methyl-substituierter 6-Methylen-bicyclo[3.2.0]hept-2-ene

Von Dieter Hasselmann^[*]

Sigmatrope Kohlenstoffverschiebungen bisallylischer Systeme sind Gegenstand intensiver mechanistischer Untersuchungen^[2]. Die Thermolyse spezifisch deuterierter 6-Methylen-bicyclo[3.2.0]hept-2-ene führt neben einer langsameren Automerisierung ($1a \rightleftharpoons 1b$) zu den 5-Methylen-bicyclo[2.2.1]hept-2-enen ($2a$) und ($2b$), wobei jeweils das Produkt einer formalen [1,3]-sigmatropen Umlagerung geringfügig überwiegt^[1]. Eine Automerisierung der Umlagerungsprodukte, ($2a \rightleftharpoons 2b$), erfolgt erst bei wesentlich höherer Temperatur^[3].



Diese Befunde erlauben jedoch noch keine Aussage zur Stereochemie des wandernden Kohlenstoffs C⁷ (bzw. C⁸). Im folgenden wird über die thermische Umlagerung der spezifisch *methy*substituierten Kohlenwasserstoffe (3) bis (6) berichtet.



[*] Dr. D. Hasselmann
Abteilung für Chemie der Universität
463 Bochum, Postfach 2148

Bei ca. 190°C lagern sich die Isomeren (3) bis (6) sowohl in Lösung als auch in der Gasphase^[4] jeweils ineinander und in die vier methylierten 5-Methylen-bicyclo[2.2.1]hept-2-ene (7) bis (10) um^[5]. (7) bis (10) sind unter den Reaktionsbedingungen als stabil anzusehen, da sie sich wenigstens 65mal langsamer umlagern als die Ausgangsverbindung mit der geringsten Umwandlungsrate. Die Isomerisierungsgeschwindigkeiten von (3) bis (6) sowie die Produktzusammensetzungen in der Gasphase waren im untersuchten Bereich (0.5–6 Torr) druckunabhängig. Beigemischtes Propen oder Allen zeigte keinen Einfluß auf die Reaktion. Die Verhältnisse der stabilen Reaktionsprodukte erwiesen sich bei einer Temperatur als weitgehend zeitunabhängig. Jedoch bewirkte eine Änderung der Thermolysetemperatur eine Änderung dieser Produktverhältnisse. Diese Resultate sind konsistent mit der Annahme eines Satzes von konkurrierenden, nicht-katalysierten, unimolekularen Umlagerungen.

Wegen der wechselseitigen Umwandlung der Ausgangsverbindungen (3) bis (6) folgen die Thermolysen einem komplexen kinetischen Schema von Reaktionen 1. Ordnung, das sich jedoch numerisch lösen läßt. Bei geringen Umsätzen ermittelten wir, ausgehend von jeweils reinem (3), (4), (5) und (6), Näherungswerte für alle Geschwindigkeitskonstanten nach dem kinetischen Ansatz für irreversible Reaktionen 1. Ordnung. Durch Extrapolation auf die Zeit Null wurden diese Werte verbessert. Die unter Benutzung dieser k -Werte durch numerische Integration nach Runge-Kutta^[6] berechneten Edukt- und Produktkonzentrationen sind in guter Übereinstimmung mit den experimentell gefundenen, so daß schon eine geringe Variation der experimentellen k -Werte zu einer ausgezeichneten Übereinstimmung führte. Tabelle 1 gibt die so verbesserten Geschwindigkeitskonstanten wieder.

Tabelle 1. Geschwindigkeitskonstanten [a] der Thermolyse von (3) bis (6) (Gasphase, 189.0°C).

Produkt Edukt	(3)	(4)	(5)	(6)	(7)	(8)	(9)	(10)
(3)	535.7 [b]	18.3	15.8	0.67	44.7	334.0	120.0	2.20
(4)	16.5	188.9 [b]	10.2	0.48	11.1	16.9	133.0	0.75
(5)	6.7	4.6	59.7 [b]	≈ 0	6.4	4.8	37.2	≈ 0
(6)	0.50	0.72	≈ 0	45.1 [b]	0.20	0.14	≈ 0	43.5

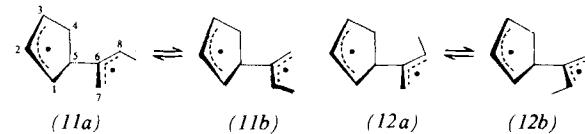
[a] $k \cdot 10^7 [\text{s}^{-1}]$; [b] Gesamtabnahme des Edukts.

Zur Interpretation der Ergebnisse müssen vor allem drei mechanistische Alternativen in Betracht gezogen werden: 1. Konkurrierend konzertierte [3,3]-Cope und [1,3]-sigmatrope Umlagerungen; 2. Ein Zweischritt-Mechanismus unter Beteiligung äquilibrierter Diradikale als Zwischenstufen; 3. Ein Verlauf über nicht-äquilibrierende Diradikale oder über diradikalische Übergangszustände von vergleichbarer Energie („continuous diradical“^[7]).

Da Stereospezifität nicht als ausreichendes Kriterium^[8] für eine Orbitalsymmetrie-Kontrolle^[9] einer Reaktion gelten kann, muß als wesentlicher Faktor zusätzlich ein Energiegewinn durch Resonanzstabilisierung des aromatischen Übergangszustandes^[10] gefordert werden. Die Aktivierungsenergien der Abnahme von (3) bis (6) lassen sich aus den k -Werten (Tabelle 1) mit $\lg A = 13.5\text{--}14$ zu 38–41 kcal/mol abschätzen (exp. (1) → (2): $\lg A = 13.7$, $E_a = 39.6$ kcal/mol^[3]). Für einen hypothetischen diradikalischen Prozeß erwartet man eine vergleichbare Aktivierungsenergie^[11], so daß innerhalb dieses Modells eine orbitalsymmetrie-kontrollierte, energetische Hilfe sowohl im Rahmen der Front-Orbital-Theorie von Woodward und Hoffmann^[9] als auch des Berson-Salem-Konzeptes^[14] einer „subjacent orbital“-Beteiligung weitgehend auszuschließen ist.

Bereits bei der Thermolyse von (1) wurde eine signifikante Beteiligung der [3,3]-sigmatropen (Cope-)Umlagerung aus geometrischen Gründen (Abstand $C^3-C^8 > 4\text{ \AA}$) ausgeschlossen^[1]. Diese Aussage findet hier ihre Bestätigung dadurch, daß (9) aus (3) und (4) mit vergleichbarer Geschwindigkeit gebildet wird. Nur die Reaktion (4) → (9) erfüllt formal den stereochemischen Verlauf einer Cope-Umlagerung. Darüber hinaus sollte gerade von (4) durch die endo-Methylgruppe im Gegensatz zu (3), (5) und (6) der Übergangszustand der Cope-Umlagerung schwieriger erreichbar sein.

Die sigmatropen [1,3]-Verschiebungen (3) → (7) + (8) sowie (4) → (7) + (8) verlaufen nicht stereospezifisch. Auch dies widerspricht einer nennenswerten Resonanzstabilisierung eines aromatischen Übergangszustandes der [1,3]-Umlagerung. Aus (4) wird das formal orbitalsymmetrie-verbotene Produkt (8) sogar schneller gebildet als das erlaubte (7)^[15].



Die Epimerisierung (3) ⇌ (4) verlangt in einer Phase der Reaktion eine orthogonale, nicht-bindende Beziehung zwischen C^1 und C^7 und kann deshalb als nicht-konzertierte betrachtet werden. Formaler Bruch der C^1C^7 -Bindung in (3) bis (6) führt zu den resonanzstabilisierten cis- und trans-substituierten Bisallyldiradikalen (11) und (12). Am Produktverhältnis (7)/(8) beispielsweise lässt sich überprüfen, ob (11a) ⇌ (11b) sowie (12a) ⇌ (12b) äquilibrierte Zwischenstufen sind: (5) → (7)/(8) = 1.33; (6) → (7)/(8) = 1.43. Aus

(3) und (4) sollten dann unabhängig vom jeweiligen cis/trans-Verhältnis (11)/(12) für (7)/(8) ebenfalls Werte zwischen 1.33 und 1.43 gefunden werden, aber: (3) → (7)/(8) = 0.134; (4) → (7)/(8) = 0.657. Die Diskrepanz dieser Produktverhältnisse widerspricht äquilibrierten Diradikalen als Zwischenstufen trotz der hohen energetischen Stabilisierung in (11) und (12).

Eine Erklärung für die experimentellen Befunde bieten nicht-äquilibrierende Diradikale. Auch in unserem komplexeren System scheinen sich diese wie individuelle Übergangszustände im Sinne der von Doering und Sachdev^[7] postulierten „continuous diradicals“ zu verhalten. Die Hypothese wird durch die individuellen Geschwindigkeitskonstanten der Umlagerungen von (3) bis (6) gestützt. Der diradikalische Charakter der Übergangszustände findet eine Stütze in der weitgehenden Ausnutzung der Resonanzstabilisierung beider Allyltriaden und im graduellen Gang der Geschwindigkeitskonstanten für die Gesamtabnahme von (3) bis (6), der nur einen Substituenteneffekt der Methylgruppe reflektiert (vgl. Tabelle 1). Die methylfreie Verbindung (1) ordnet sich mit $k_{-(1)} = 100.8 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ ^[3] in die Mitte der Reihe ein. Eine nicht ausschließbare Alternative sind Zwischenstufen in flachen Potentialmulden, bei denen die Produktbildung erfolgreich mit einer Rotation

