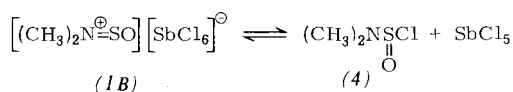
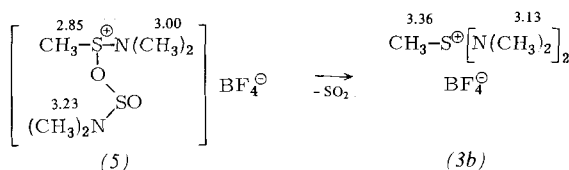
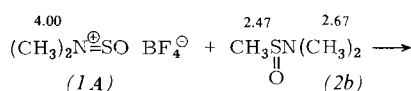


Das (3c) entsprechende Hexachloroantimonat (3d) ist analog darstellbar; bei dem (1A) entsprechenden SbCl₆-Salz (1B) kann sich jedoch anscheinend die Rückspaltung



störend bemerkbar machen: Während (1A) mit Diphenylsulfoxid nicht reagiert, beobachtet man im Falle von (1B) rasche Umsetzung zu Dimethylaminosulfinylchlorid (4) und einer Additionsverbindung aus Diphenylsulfoxid und Antimonpentachlorid.

Das bei den Reaktionen von (1A) als Zwischenprodukt anzunehmende Addukt, z. B. (5), ist offenbar relativ stabil: Die ¹H-NMR-Spektren einer Lösung von (1A) und (2b) in CD₃NO₂ zeigen sofort nach dem Zusammengeben der Reaktanden eine deutliche Verschiebung der Eduktsignale, die Signale des Produkts (3b) treten jedoch nur allmählich auf (vgl. δ-Werte im Formelschema).



Erst nach 1 h bei Raumtemperatur ist die Umsetzung zu (3b) vollständig.

Die den Tetrafluoroboraten (3) entsprechenden Hexachloroantimonate sind bereits auf anderem Wege dargestellt worden^[2]. Die jetzt von uns vorgeschlagene Alternative macht die gegen Ethanol [(3a), (3b)] und Wasser [(3b)] beständigen Aminosulfoniumsalze leicht zugänglich.

Arbeitsvorschrift

Zu einer 2 M-Lösung von (1A) oder (1B) in Acetonitril gibt man bei -25°C äquivalente Mengen der Sulfinylverbindung (2), läßt innerhalb 1 h auftauen, rührt noch 2 h bei Raumtemperatur und zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum ab. Den Rückstand nimmt man in CH₂Cl₂ auf, filtriert vom Unlöslichen ab und fällt das Produkt (3) mit Ether.

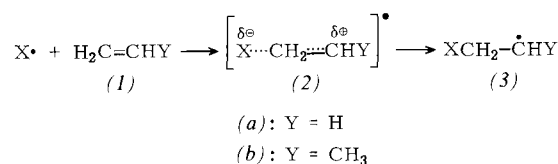
Bei (3a) wird der Niederschlag mit warmem Ethanol gewaschen, Ausb. 46%, Fp=150–155°C; ¹H-NMR (in CD₃NO₂): δ=2.98 (6H) s, 3.08 (6H) s. – (3b) wird aus Ethanol umkristallisiert, Ausb. 67%, Zers. 185–190°C nach Gelbfärbung ab 160°C; ¹H-NMR (in CD₃NO₂): δ=3.13 (12H) s, 3.36 (3H) s. – (3d) wird aus Acetonitril/Ether umkristallisiert, Ausb. 20%, Zers. 160°C nach Gelbfärbung ab 120°C; ¹H-NMR (in CD₃CN): δ=2.89 (18H) s.

Eingegangen am 13. Oktober 1977 [Z 868b]

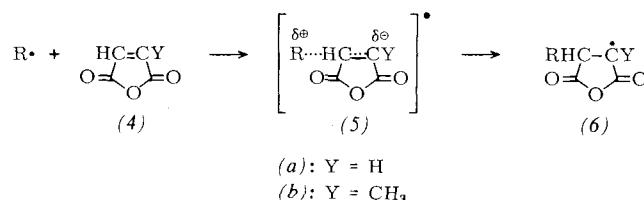
Zur Reaktivitätsabstufung der Alkene bei radikalischen Additionen^[**]

Von Bernd Giese und Wolfgang Zwick^[*]

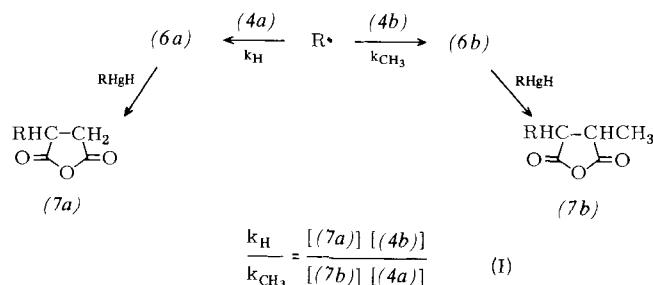
Der bevorzugte Radikalangriff an den niedriger alkylierten Kohlenstoffatomen von Alkenen wird meist mit einem stabilisierenden Einfluß von Alkylgruppen auf Radikale gedeutet^[1]. Wenn die Stabilität der Radikale mit dem Alkylierungsgrad am radikalischen Kohlenstoffatom zunimmt und sich dieser Effekt im Übergangszustand bemerkbar macht, dann sollte bei radikalischen Additionen die Reaktivität der Alkene mit ihrem Alkylierungsgrad ansteigen. Tatsächlich wird Propen von „elektronenarmen“ Radikalen wie Cl[•]^[2a], Br[•]^[2b], HO[•]^[2c], F₂N[•]^[2d] oder (CF₃)₂FC[•]^[2e] rascher angegriffen als das unsubstituierte Ethen. Diese Reaktivitätsabstufung der Olefine (1) ist jedoch kein eindeutiger Beweis für die größere Stabilität des sekundären Radikals (3b) gegenüber dem primären Radikal (3a), weil die Geschwindigkeitsunterschiede der Additionen elektronenarmer, elektrophiler^[3] Radikale X[•] auch durch den polaren Effekt^[1,4] des Methylsubstituenten (Y=CH₃) im Übergangszustand (2) hervorgerufen werden können.



Um zwischen dem polaren Effekt und der Radikalstabilisierung zu unterscheiden, wurde das Reaktivitätsverhältnis von Maleinsäureanhydrid (4a) zu Methylmaleinsäureanhydrid (4b) gegenüber elektronenreichen, nucleophilen^[5] Alkyl-Radikalen R[•] bestimmt. Bei diesen Additionen übt die elektronenspendende Methylgruppe (Y=CH₃) auf den polaren Effekt im Übergangszustand (5) einerseits und auf die Stabilität des Addukt-Radikals (6) andererseits einen gegenläufigen Einfluß aus.



Zur Messung der relativen Reaktivitäten wurden die Organoquecksilbersalze RHgX mit NaBH₄ in Gegenwart eines mindestens 20fachen Überschusses des Olefingemisches (4a)/(4b) in Chloroform umgesetzt. Unter diesen Bedingun-



[*] Priv.-Doz. Dr. B. Giese, Dipl.-Chem. W. Zwick
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

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

[1] G. Kresze, M. Rössert, Angew. Chem. 90, 61 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, Nr. 1 (1978).

[2] W. Warthmann, A. Schmidt, Z. Anorg. Allg. Chem. 418, 57 (1975).