

TFA-Methylglycoside und die elektronische Integration der Peakflächen der enantiomeren  $\alpha$ - und  $\beta$ -Pyranoside, die jeweils gut getrennt sind (Abb. 2), ergaben einen Anteil von 14.4% L-Galactose. Dieses Ergebnis stimmt sehr gut mit den Angaben überein, die *Bell* und *Baldwin*<sup>[9]</sup> aus Drehwertmessungen ableiteten.

Eingegangen am 24. Februar 1981 [Z 805]

- [1] W. A. König, S. Sievers, U. Schulze, *Angew. Chem.* 92, 935 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 910 (1980); W. A. König, S. Sievers, *J. Chromatogr.* 200, 189 (1980).
- [2] E. Gil-Av, B. Feibush, R. Charles-Sigler in A. B. Littlewood: *Gas Chromatography 1966*, Institute of Petroleum, London 1967, S. 227; W. A. König, G. J. Nicholson, *Anal. Chem.* 47, 951 (1975); U. Beittler, B. Feibush, *J. Chromatogr.* 123, 149 (1976); S. Weinstein, B. Feibush, E. Gil-Av, *ibid.* 126, 97 (1976); H. Frank, G. J. Nicholson, E. Bayer, *Angew. Chem.* 90, 396 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 363 (1978).
- [3] J. Stanek, M. Cerný, J. Kocourek, J. Pacák: *The Monosaccharides*, Academic Press, New York 1963.
- [4] G. E. Pollock, D. A. Jermay, *J. Gas Chromatogr.* 6, 412 (1968); *J. Chromatogr. Sci.* 8, 296 (1970).
- [5] G. J. Gerwig, J. P. Kamerling, J. F. G. Vliegthart, *Carbohydr. Res.* 62, 349 (1978).
- [6] Bezugsquelle: Fa. Macherey, Nagel & Co., D-5160 Düren.
- [7] W. A. König, H. Bauer, W. Voelter, E. Bayer, *Chem. Ber.* 106, 1905 (1973).
- [8] J. Lehmann: *Chemie der Kohlenhydrate*, Thieme, Stuttgart 1976, S. 94.
- [9] D. J. Bell, E. Baldwin, *J. Chem. Soc.* 143, 125 (1941).

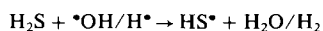
## Experimenteller Nachweis des Radikalkations $[H_2SSH_2]^+$ in Lösung

Von Shamim A. Chaudhri und Klaus-Dieter Asmus<sup>[\*]</sup>

Das  $H_2S$ -Molekül und davon abgeleitete Radikale sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. So sind z. B. Ionisations- und Anregungsenergien sowie geometrische Parameter unter Verwendung mehrerer theoretischer Modelle<sup>[1]</sup> berechnet und mit experimentellen Daten<sup>[2]</sup> verglichen worden. Beispielsweise ermittelte *Clark*<sup>[3]</sup> mit HF/4-31G-, MP2/4-31G- und MNDO-Methoden einige thermodynamische und optische Eigenschaften für ein  $[H_2SSH_2]^+$ -Radikalkation.

Als charakteristisch für  $[H_2SSH_2]^+$  wird eine Dreielektronenbindung angenommen: Zwei p-Elektronen bilden eine  $\sigma$ -Bindung, und das dritte, ungepaarte p-Elektron befindet sich in einem antibindenden  $\sigma^*$ -Orbital. Eine entsprechende Dreielektronenbindung ist in analogen  $[R_2SSR_2]^+$ -Radikalkationen, die bei der Oxidation von Thioethern als Zwischenprodukt entstehen, nachgewiesen worden<sup>[4,5]</sup>. Wir können nun *Clarks* Berechnungen experimentelle Daten über Bildung, Stabilität und optisches Absorptionsspektrum von  $[H_2SSH_2]^+$  gegenüberstellen.

Die Experimente sind mit der Pulsradiolyse-Technik durchgeführt worden.  $OH^\bullet$  und  $H^\bullet$  reagieren mit  $H_2S$  nach



zu  $HS^\bullet$ -Radikalen ( $k_{OH} \approx 10^{10}$  und  $k_{H^\bullet} \approx 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ )<sup>[6]</sup>. Das  $HS^\bullet$ -Radikal zeigt keinerlei optische Absorption im UV/VIS-Bereich, wie Versuche mit zeitaufgelösten Pulsen (wässrige Lösungen, pH = 3,  $10^{-4} \text{ mol/L } H_2S$ ) ergaben. Bei höheren  $H_2S$ -Konzentrationen (z. B.  $10^{-2} \text{ mol/L}$ ) und niedrigem pH-Wert (z. B. in Gegenwart von 0.2 mol/L  $HClO_4$ ) ist dagegen ein im UV absorbierendes kurzlebige Teilchen zu beobachten ( $\lambda_{max} = 370 \text{ nm}$ ; Abb. 1a).

[\*] Prof. Dr. K.-D. Asmus, Dr. S. A. Chaudhri  
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin GmbH,  
Bereich Strahlenchemie  
Postfach 390128, D-1000 Berlin 39

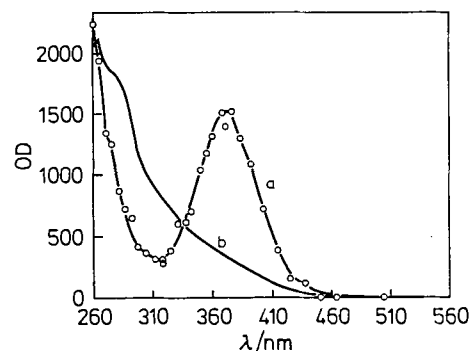


Abb. 1. a) UV/VIS-Absorptionsspektrum des Radikalkations  $[H_2SSH_2]^+$  Messung unmittelbar nach dem 4  $\mu$ s-Puls in wässriger Lösung mit  $10^{-3} \text{ mol/L } H_2S$  und 0.2 mol/L  $HClO_4$ . b) UV/VIS-Absorptionsspektrum nach dem Zerfall von  $[H_2SSH_2]^+$  (ca. 0.5 ms nach dem Puls). – Optische Dichte (OD) in willkürlichen Einheiten.

Das absorbierende Teilchen entsteht quantitativ schon während des Pulses (4  $\mu$ s). Anschließend zerfällt es mit einer ersten Halbwertszeit von ca. 60  $\mu$ s zu einem nicht identifizierten Produkt (Abb. 1b). Die Zerfallskinetik läßt sich mit einem Zeitgesetz zweiter Ordnung, d. h. einer Radikal-Radikal-Reaktion, beschreiben; unter der Annahme, daß alle primär gebildeten Radikale  $OH^\bullet$  und  $H^\bullet$  zur Bildung eines bei 370 nm absorbierenden Teilchens führen, errechnet sich seine bimolekulare Zerfallskonstante zu  $2k = (3.0 \pm 1.0) \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$ .

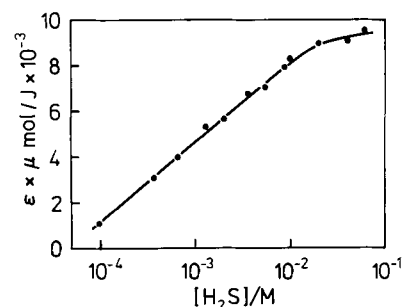
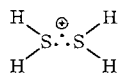


Abb. 2. Ausbeute an  $[H_2SSH_2]^+$ , gemessen als Absorption bei 370 nm in wässriger Lösung mit 0.2 mol/L  $HClO_4$  als Funktion der  $H_2S$ -Konzentration.

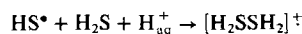
Nach Abbildung 2 hängt die Ausbeute des 370-nm-Teilchens stark von der  $H_2S$ -Konzentration ab (alle Lösungen enthielten außerdem 0.2 mol/L  $HClO_4$ ), wobei ein Sättigungswert sich erst bei etwa 0.1 mol/L  $H_2S$  andeutet<sup>[7]</sup>.

Bei hoher Protonenkonzentration ( $> 10^{-2} \text{ mol/L } HClO_4$ ) ist die Ausbeute des 370-nm-Teilchens praktisch konstant. Bei niedriger Protonenkonzentration nimmt die Ausbeute ab, und das schon bekannte, ebenfalls kurzlebige Radikalanion  $[HSSH]^-$  ( $\lambda_{max} = 380 \text{ nm}$ )<sup>[6b]</sup> erscheint. Es entsteht durch Komplexierung von  $HS^\bullet$  mit  $SH^-$ , d. h. seine Bildung hängt von der aktuellen  $SH^-$ -Konzentration und damit vom pH-Wert der Lösung ab. So ist die Ausbeute an  $[HSSH]^-$  bei pH = 3 z. B. nur noch sehr gering, aber durch eine praktisch schon während des 4  $\mu$ s-Pulses zerfallende „spike“-Absorption noch erkennbar. Um eindeutig zwischen  $[HSSH]^-$  und unserem neuen 370-nm-Teilchen unterscheiden zu können, wurden entsprechende Versuche auch in methanolischer Lösung durchgeführt, in der der pK-Wert von  $H_2S$  wesentlich größer ist. Wie zu erwarten war, ließ sich jetzt keinerlei Absorption von  $[HSSH]^-$  mehr beobachten. Die 370-nm-Absorption erschien aber in  $HClO_4$ -haltiger methanolischer wie in wäss-

riger Lösung. (In Methanol werden HS<sup>•</sup>-Radikale durch Reaktion von H<sub>2</sub>S mit <sup>•</sup>CH<sub>2</sub>OH-Radikalen gebildet.)<sup>[6b]</sup>



Unsere experimentellen Ergebnisse und die Analogie zu den aus Thioethern erhaltenen Radikalkationen [R<sub>2</sub>SSR<sub>2</sub>]<sup>+</sup> ermöglichen es nunmehr, die 370 nm-Absorption (Abb. 1a) dem komplexen Radikalkation [H<sub>2</sub>SSH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> zuzuordnen, das wie folgt gebildet wird:



Die Stabilisierung der Dreielektronenstruktur in [H<sub>2</sub>SSH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> wie auch in [R<sub>2</sub>SSR<sub>2</sub>]<sup>+</sup> kann dadurch erklärt werden, daß Ladungs- und Spin-Delokalisierung zu symmetrischen Resonanzstrukturen führen. Einen entsprechenden Grund nehmen wir auch für die relative Stabilität der Radikalanionen [HSSH]<sup>-</sup> und [RSSR]<sup>-</sup> an. Im übrigen sollte man erwarten, daß [HSSH]<sup>-</sup> durch Aufnahme von zwei Protonen in [H<sub>2</sub>SSH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> umgewandelt werden kann. Dies ist in der Tat durch einen entsprechend pH-abhängigen Zerfall der Absorption von [HSSH]<sup>-</sup> angedeutet.

Die Möglichkeit eines asymmetrischen Radikals [H<sub>2</sub>SSH]<sup>•</sup>, das durch HS<sup>•</sup>-Addition an H<sub>2</sub>S entstehen könnte, schließen wir aus, da eine der Resonanzstrukturen dieser Spezies eine Ladungstrennung erforderte. Dies ist auch in Einklang damit, daß analoge [R<sub>2</sub>SSR]<sup>•</sup>-Radikale bisher nicht in Lösungen beobachtet wurden und lediglich in kristalliner Matrix bei tiefen Temperaturen (77 K) und durch Elektronen-ziehende Substituenten R genügend stabilisiert werden konnten<sup>[8]</sup>. Die geringere Stabilität der asymmetrischen Radikale wird auch im MO-Bild verständlich. So ist zu erwarten, daß die Energieniveaufspaltung für [H<sub>2</sub>SSH]<sup>•</sup> geringer als für [H<sub>2</sub>SSH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> sein sollte. Diese Vorstellung wird auch durch ESR-Daten von analogen [R<sub>2</sub>SSR]<sup>•</sup>-Radikalen gestützt, aus denen auf eine wesentlich schwächere Schwefel-Schwefel-Bindung in diesen Radikalen als in den symmetrischen [R<sub>2</sub>SSR<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Radikalkationen geschlossen werden kann<sup>[8b]</sup>.

Die optische Absorption der [R<sub>2</sub>SSR<sub>2</sub>]<sup>+</sup>-Radikalkationen ist einem σ→σ\*-Übergang zugeschrieben worden<sup>[5]</sup>, und eine entsprechende Zuordnung liegt auch für die Absorptionen von [RSSR]<sup>-</sup>, [HSSH]<sup>-</sup> sowie [H<sub>2</sub>SSH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> nahe. Clark hat dies in seiner theoretischen Arbeit über [H<sub>2</sub>SSH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> im wesentlichen bestätigt<sup>[3]</sup>. Er zeigte aber, daß das neu gebildete a<sub>g</sub>(σ)-Niveau mit dem a<sub>g</sub>(n<sup>-</sup>)-Niveau der ungebundenen s-Elektronen der Schwefelatome in Wechselwirkung treten kann, was letztlich zu einer Aufspaltung in a<sub>g</sub>(σ-n<sup>-</sup>)- und a<sub>g</sub>(σ+n<sup>-</sup>)-Niveaus führt. Das optisch angeregte Elektron würde dann ein σ-Elektron mit mehr oder weniger nichtbindendem Charakter sein. Der von Clark mit der MP2/4-31G-Methode errechnete σ→σ\*-Übergang (a<sub>g</sub>(σ-n<sup>-</sup>)→b<sub>n</sub>(σ\*)) liegt bei 3.25 eV bzw. 380 nm und ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit unserem experimentellen Wert von 3.35 eV bzw. 370 nm. Der Extinktionskoeffizient von [H<sub>2</sub>SSH<sub>2</sub>]<sup>+</sup> wird aus unseren experimentellen Ergebnissen zu ε=1600±300 mol<sup>-1</sup> L cm<sup>-1</sup> abgeschätzt.

Eingegangen am 11. Dezember 1980 [Z 806]

[1] H. Sakai, S. Yamabe, T. Yamabe, K. Fukui, H. Kato, Chem. Phys. Lett. 25, 541 (1974); A. Hinchcliffe, J. Mol. Struct. 55, 127 (1979); J. B. Collins, P. v. R. Schleyer, J. S. Binkley, J. A. Pople, J. Chem. Phys. 64, 5142 (1976).

- [2] H. C. Allen, E. Plyler, J. Chem. Phys. 25, 1132 (1956); G. Duxbury, M. Horani, J. Rostas, Proc. R. Soc. A 331, 109 (1972); D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Barker, I. Halow, S. M. Bailey, R. H. Schumm, Natl. Bur. Stand. Tech. Note No. 270-3 (1968); H. Bock, G. Wagner, Angew. Chem. 84, 119 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 150 (1972).  
[3] T. Clark, J. Comput. Chem., im Druck.  
[4] G. Meißner, A. Henglein, G. Beck, Z. Naturforsch. B 22, 13 (1967); B. C. Gilbert, D. K. C. Hodgeman, R. O. C. Norman, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1973, 1748; M. C. R. Symons, ibid. 2 1974, 1618; M. Bonifacić, H. Möckel, D. Bahnemann, K.-D. Asmus, ibid. 2 1975, 657.  
[5] K.-D. Asmus, Acc. Chem. Res. 12, 436 (1979).  
[6] a) G. Meißner, A. Henglein, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 3 (1965); b) W. Karmann, G. Meißner, A. Henglein, Z. Naturforsch. B 22, 273 (1967).  
[7] In den sauren Lösungen waren oberhalb 10<sup>-2</sup> mol/L H<sub>2</sub>S schon vor der Bestrahlung unterschiedlich leichte Trübungen zu beobachten, die auf die Bildung von kolloidalem Schwefel zurückgeführt werden. Eine dadurch bedingte Beeinflussung der Pulsergebnisse war jedoch nicht erkennbar.  
[8] a) D. J. Nelson, R. L. Peterson, M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 1977, 2005; b) J. R. M. Giles, B. P. Roberts, ibid. 2 1980, 1497.

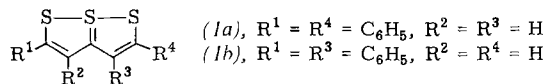
## Katalytische Lithiierung von 1-Olefinen

Von Borislav Bogdanović und Bernd Wermeckes<sup>[\*]</sup>

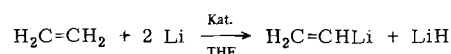
1967 beschrieben Skinner et al.<sup>[1]</sup> die Reaktion von 1-Olefinen mit Lithium zu 1-Lithio-1-alkinen und Lithiumhydrid, wobei (E)-1-Lithio-1-alkene als Nebenprodukte entstanden. 1975 berichtete Rautenstrauch<sup>[2]</sup>, daß bei der Reaktion von Lithium mit Ethylen in Dimethoxymethan oder Tetrahydrofuran (THF) in Gegenwart von Biphenyl und Naphthalin geringe Mengen 1-Lithioethylen und 1,4-Dilithiobutan entstehen. Die direkte Lithiierung blieb bisher aber auf „acide“ Kohlenwasserstoffe, wie 1-Alkine<sup>[3a]</sup>, Triphenylmethan<sup>[3b]</sup> oder Cyclopentadien<sup>[3c,d]</sup>, beschränkt.

Bei unseren Arbeiten über katalytische Eigenschaften der aus 1,6,6aλ<sup>4</sup>-Trithiapentalenen (I) oder verwandten Verbindungen und Alkalimetallen herstellbaren Polyalkalimetallkomplexe<sup>[4a]</sup> fanden wir Katalysatoren für eine direkte Reaktion von 1-Olefinen mit Lithium zu Organolithiumverbindungen vom Vinyl- oder Allyltyp und Lithiumhydrid<sup>[4b]</sup>.

Zur katalytischen Lithiierung wurden die 1-Olefine in THF bei 0°C in Gegenwart einer katalytischen Menge eines 1,6,6aλ<sup>4</sup>-Trithiapentalens (oder einer verwandten Verbindung) und eines Metallsalzes mit Lithiumsand umgesetzt<sup>[5]</sup>. Als besonders wirksame Katalysatoren erwiesen sich die Kombinationen aus 2,5-<sup>[6]</sup> oder 2,4-Diphenyl-1,6,6aλ<sup>4</sup>-trithiapentalen<sup>[6b]</sup> [(1a) bzw. (1b)], wasserfreiem Zink- oder Eisen(III)-chlorid und Lithium.



Bei der Lithiierung von Ethylen mit dem Katalysator aus (1a), ZnCl<sub>2</sub> und Lithium erhält man in einer Ausbeute von 70–75% Vinylithium, daneben Lithiumhydrid sowie geringe Mengen (2–3%) von 1,ω-Dilithioalkanen<sup>[2]</sup>. Der Zeitverlauf dieser Lithiierung ist in Abb. 1 dargestellt.



[\*] Prof. Dr. B. Bogdanović, Dr. B. Wermeckes  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim-Ruhr 1