

TFA-Methylglycoside und die elektronische Integration der Peakflächen der enantiomeren α - und β -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^[9] 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. Feibusch, 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. Beitler, B. Feibusch, *J. Chromatogr.* 123, 149 (1976); S. Weinstein, B. Feibusch, 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. Černý, J. Kocourek, J. Pacák: *The Monosaccharides*, Academic Press, New York 1963.
- [4] G. E. Pollock, D. A. Jermany, *J. Gas Chromatogr.* 6, 412 (1968); *J. Chromatogr. Sci.* 8, 296 (1970).
- [5] G. J. Gerwig, J. P. Kamerling, J. F. G. Vliegenthart, *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).

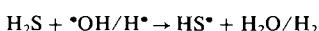
Experimenteller Nachweis des Radikalkations $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^+$ in Lösung

Von Shamim A. Chaudhri und Klaus-Dieter Asmus^[*]

Das H_2S -Molekül und davon abgeleitete Radikale sind Gegenstand zahlreicher Untersuchungen. So sind z. B. Ionisations- und Anregungsgenergien sowie geometrische Parameter unter Verwendung mehrerer theoretischer Modelle^[1] berechnet und mit experimentellen Daten^[2] verglichen worden. Beispielsweise ermittelte Clark^[3] mit HF/4-31G-, MP2/4-31G- und MNDO-Methoden einige thermodynamische und optische Eigenschaften für ein $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^+$ -Radikalkation.

Als charakteristisch für $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^+$ wird eine Dreielektronenbindung angenommen: Zwei p-Elektronen bilden eine σ -Bindung, und das dritte, ungepaarte p-Elektron befindet sich in einem antibindenden σ^* -Orbital. Eine entsprechende Dreielektronenbindung ist in analogen $[\text{R}_2\text{SSR}_2]^+$ -Radikalkationen, die bei der Oxidation von Thioethern als Zwischenprodukt entstehen, nachgewiesen worden^[4,5]. Wir können nun Clarks Berechnungen experimentelle Daten über Bildung, Stabilität und optisches Absorptionsspektrum von $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^+$ gegenüberstellen.

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



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

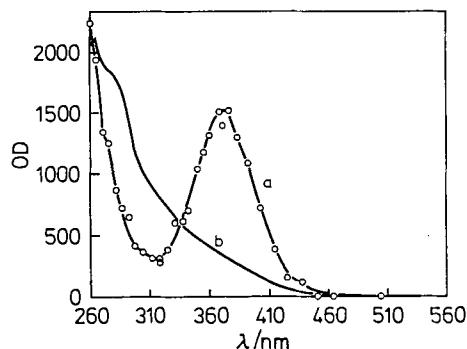


Abb. 1. a) UV/VIS-Absorptionsspektrum des Radikalkations $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^+$: Messung unmittelbar nach dem 4 μs -Puls in wäßriger Lösung mit 10^{-3} mol/L H_2S und 0.2 mol/L HClO_4 . b) UV/VIS-Absorptionsspektrum nach dem Zerfall von $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^+$ (ca. 0.5 ms nach dem Puls). - Optische Dichte (OD) in willkürlichen Einheiten.

Das absorbierende Teilchen entsteht quantitativ schon während des Pulses (4 μs). Anschließend zerfällt es mit einer ersten Halbwertszeit von ca. 60 μs 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 $2 k = (3.0 \pm 1.0) \times 10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ L s}^{-1}$.

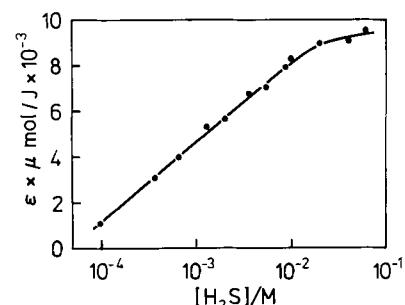
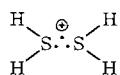


Abb. 2. Ausbeute an $[\text{H}_2\text{SSH}_2]^+$, gemessen als Absorption bei 370 nm in wäßriger Lösung mit 0.2 mol/L HClO_4 als Funktion der H_2S -Konzentration.

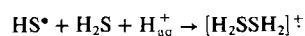
Nach Abbildung 2 hängt die Ausbeute des 370 nm-Teilchens stark von der H_2S -Konzentration ab (alle Lösungen enthielten außerdem 0.2 mol/L HClO_4), wobei ein Sättigungswert sich erst bei etwa 0.1 mol/L H_2S andeutet^[7].

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 Radikal anion $[\text{HSSH}]^-$ ($\lambda_{\text{max}} = 380 \text{ nm}$)^[6b] 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 $[\text{HSSH}]^-$ bei $\text{pH}=3$ z. B. nur noch sehr gering, aber durch eine praktisch schon während des 4 μs -Pulses zerfallende „spike“-Absorption noch erkennbar. Um eindeutig zwischen $[\text{HSSH}]^-$ und unserem neuen 370 nm-Teilchen unterscheiden zu können, wurden entsprechende Versuche auch in methanolischer Lösung durchgeführt, in der der pH-Wert von H_2S wesentlich größer ist. Wie zu erwarten war, ließ sich jetzt keinerlei Absorption von $[\text{HSSH}]^-$ mehr beobachten. Die 370 nm-Absorption erschien aber in HClO_4 -haltiger methanolischer wie in wäß-

riger Lösung. (In Methanol werden HS[•]-Radikale durch Reaktion von H₂S mit *CH₂OH-Radikalen gebildet).^[6b]



Unsere experimentellen Ergebnisse und die Analogie zu den aus Thioethern erhaltenen Radikalkationen [R₂SSR₂]^{•+} ermöglichen es nunmehr, die 370 nm-Absorption (Abb. 1a) dem komplexen Radikalkation [H₂SSH₂]^{•+} zuzuordnen, das wie folgt gebildet wird:



Die Stabilisierung der Dreielektronenstruktur in [H₂SSH₂]^{•+} wie auch in [R₂SSR₂]^{•+} kann dadurch erklärt werden, daß Ladungs- und Spin-Delokalisierung zu symmetrischen Resonanzstrukturen führen. Einen entsprechenden Grund nehmen wir auch für die relative Stabilität der Radikal-anionen [HSSH]^{•-} und [RSSR]^{•-} an. Im übrigen sollte man erwarten, daß [HSSH]^{•-} durch Aufnahme von zwei Protonen in [H₂SSH₂]^{•+} umgewandelt werden kann. Dies ist in der Tat durch einen entsprechend pH-abhängigen Zerfall der Absorption von [HSSH]^{•-} angedeutet.

Die Möglichkeit eines asymmetrischen Radikals [H₂SSH][•], das durch HS[•]-Addition an H₂S entstehen könnte, schließen wir aus, da eine der Resonanzstrukturen dieser Spezies eine Ladungstrennung erforderte. Dies ist auch in Einklang damit, daß analoge [R₂SSR][•]-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^[8]. Die geringere Stabilität der asymmetrischen Radikale wird auch im MO-Bild verständlich. So ist zu erwarten, daß die Energienivea aufspaltung für [H₂SSH][•] geringer als für [H₂SSH₂]^{•+} sein sollte. Diese Vorstellung wird auch durch ESR-Daten von analogen [R₂SSR][•]-Radikalen gestützt, aus denen auf eine wesentlich schwächere Schwefel-Schwefel-Bindung in diesen Radikalen als in den symmetrischen [R₂SSR₂]^{•+}-Radikalkationen geschlossen werden kann^[8b].

Die optische Absorption der [R₂SSR₂]^{•+}-Radikalkationen ist einem σ→σ*-Übergang zugeschrieben worden^[5], und eine entsprechende Zuordnung liegt auch für die Absorptionen von [RSSR]^{•-}, [HSSH]^{•-} sowie [H₂SSH₂]^{•+} nahe. Clark hat dies in seiner theoretischen Arbeit über [H₂SSH₂]^{•+} im wesentlichen bestätigt^[3]. Er zeigte aber, daß das neu gebildete a_g(σ)-Niveau mit dem a_g(n⁻)-Niveau der ungebundenen s-Elektronen der Schwefelatome in Wechselwirkung treten kann, was letztlich zu einer Aufspaltung in a_g(σ-n⁻)- und a_g(σ+n⁻)-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_g(σ-n⁻)→b_n(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 [H₂SSH₂]^{•+} wird aus unseren experimentellen Ergebnissen zu ε=1600±300 mol⁻¹ L cm⁻¹ abgeschätzt.

Ein 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. Wagner, 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. Bonjafačić, H. Möckel, D. Bahmann, 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 10⁻² mol/L H₂S 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.

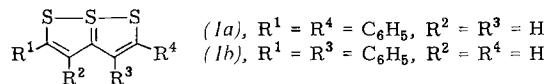
Katalytische Lithiierung von 1-Olefinen

Von Borislav Bogdanović und Bernd Wermecke^(*)

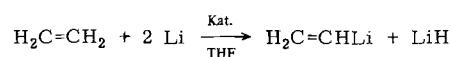
1967 beschrieben Skinner et al.^[1] die Reaktion von 1-Oleinen mit Lithium zu 1-Lithio-1-alkinen und Lithiumhydrid, wobei (*E*)-1-Lithio-1-alkene als Nebenprodukte entstanden. 1975 berichtete Rautenstrauch^[2], daß bei der Reaktion von Lithium mit Ethylen in Dimethoxymethan oder Tetrahydrofuran (THF) 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^[3a], Triphenylmethan^[3b] oder Cyclopentadien^[3c, d], beschränkt.

Bei unseren Arbeiten über katalytische Eigenschaften der aus 1,6,6aλ⁴-Trithiapentalenen (*1*) oder verwandten Verbindungen und Alkalimetallen herstellbaren Polyalkalimetallkomplexe^[4a] fanden wir Katalysatoren für eine direkte Reaktion von 1-Oleinen mit Lithium zu Organolithiumverbindungen vom Vinyl- oder Allyltyp und Lithiumhydrid^[4b].

Zur katalytischen Lithiierung wurden die 1-Olefine in THF bei 0°C in Gegenwart einer katalytischen Menge eines 1,6,6aλ⁴-Trithiapentalens (oder einer verwandten Verbindung) und eines Metallsalzes mit Lithiumsand umgesetzt^[5]. Als besonders wirksame Katalysatoren erwiesen sich die Kombinationen aus 2,5^[6] oder 2,4-Diphenyl-1,6,6aλ⁴-trithiapentalen^[6b] [(*1a*) bzw. (*1b*)], wasserfreiem Zink- oder Eisen(III)-chlorid und Lithium.



Bei der Lithiierung von Ethylen mit dem Katalysator aus (*1a*), ZnCl₂ und Lithium erhält man in einer Ausbeute von 70–75% Vinyllithium, daneben Lithiumhydrid sowie geringe Mengen (2–3%) von 1,ω-Dilithioalkanen^[2]. Der Zeitverlauf dieser Lithiierung ist in Abb. 1 dargestellt.



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