

bei 20 °C reagieren. Diese Mischung wird mit 20 mL CH₂Cl₂ verdünnt und mit 20–50 mmol Alken (2) vereinigt. Bei rascher Zugabe von 450 mg (12 mmol) NaBH₄, suspendiert in 1 mL Wasser, fällt innerhalb 5 min metallisches Quecksilber aus. Filtration und Destillation liefert die analysenreinen Produkte (3).

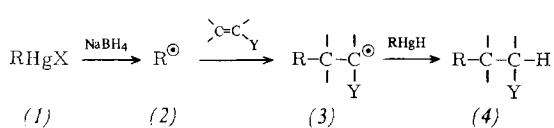
Eingegangen am 13. März 1981 [Z 901a]

- [1] H. C. Brown: *Boranes in Organic Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York 1972.
 [2] R. C. Larock, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 92, 2467 (1970).
 [3] B. Giese, J. Meister, *Chem. Ber.* 110, 2588 (1977); B. Giese, G. Kretzschmar, *J. Meixner, ibid.* 113, 2787 (1980).
 [4] Bei Anwesenheit acider Gruppen sind entsprechend größere Mengen an Borhydriden erforderlich.
 [5] Die von Brown entwickelte Methode der CC-Verknüpfung ist nur mit Alkenen (2) durchführbar, die eine Ketogruppe (Y=COR) tragen; vgl. [1].
 [6] B. Giese, J. Meixner, *Angew. Chem.* 92, 215 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 206 (1980); *Polymer Bull.* 2, 805 (1980).

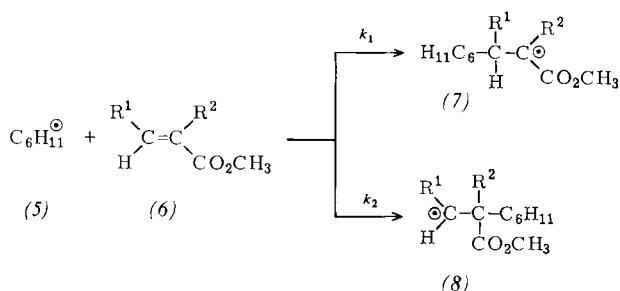
Sterische Effekte bei der Addition von Alkyl-Radikalen an Alkene^[**]

Von Bernd Giese und Stephen Lachhein^[*]

Bei Reduktion von Alkylquecksilbersalzen (1) mit Natrium-tetrahydridoborat entstehen Alkyl-Radikale (2)^[1], die in Gegenwart „elektronenärmer“ Alkene mit diesen Addukt-Radikale (3) bilden^[2]. Die vollständig ablaufende Reaktion von (3) zu den H-Einfangsprodukten (4) ermöglicht die Bestimmung von relativen Geschwindigkeitskonstanten nach der Methode der Konkurrenzkinetik^[3]. Damit können erstmals sterische Effekte quantitativ gemessen werden, die einen großen Einfluß auf die Reaktivität und Selektivität der für Polymerisationen wichtigen Addition von Alkyl-Radikalen an Alkene haben^[4].



Erzeugt man Cyclohexyl-Radikale (5) aus Cyclohexylquecksilbersalzen^[2,3] in Gegenwart paarweise eingesetzter Acrylsäureester (6), so lassen sich aus den Folgeprodukten der Radikale (7) und (8) relative Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 ermitteln (siehe Tabelle 1).



[*] Prof. Dr. B. Giese, Dipl.-Chem. S. Lachhein
 Institut für Organische Chemie und Biochemie
 der Technischen Hochschule
 Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

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

Tabelle 1. Einfluß der Alkylsubstituenten R¹ und R² auf die relativen Geschwindigkeitskonstanten k_1 und k_2 (mittlerer Fehler $\pm 10\%$) der Reaktion von Cyclohexyl-Radikalen (5) mit Acrylsäureestern (6) in CH₂Cl₂ bei 293 K.

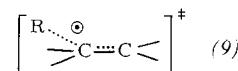
	R ¹	R ²	10 ³ k_1	10 ³ k_2	k ₁ : k ₂
(a)	H	H	1000	2.0	99.8 : 0.2
(b)	CH ₃	H	11	1.0	92 : 8
(c)	C ₂ H ₅	H	6.6	0.9	88 : 12
(d)	iC ₃ H ₇	H	1.5	0.5	75 : 25
(e)	H	CH ₃	710	[a]	
(f)	H	C ₂ H ₅	550	[a]	
(g)	H	iC ₃ H ₇	430	[a]	
(h)	H	tC ₄ H ₉	250	[a]	

[a] k_2 ist kleiner als 10⁻³ und konnte nicht gemessen werden.

Als Substituenten R¹ und R² der Alkene (6) wurden Alkylgruppen gewählt, die ähnliche polare aber deutlich unterschiedliche sterische Effekte bewirken. Die Daten in Tabelle 1 zeigen, daß sterische Einflüsse wesentlich von der Position der abschirmenden Gruppe am Alken (6) abhängen. Ein Substituent am angegriffenen vinylischen C-Atom verringert die Geschwindigkeit bei R¹=H über CH₃ zu iC₃H₇ mit dem Faktor 90 bzw. 670 (α-Effekt). Die gleiche Variation am nicht angegriffenen C-Atom wirkt sich hingegen nur in einem Faktor 1.4 bzw. 2.3 aus (β-Effekt). Aus der Korrelation mit sterischen Substituentenparametern^[5] kann der nicht messbare α-Effekt einer *tert*-Butylgruppe zu 3000 abgeschätzt werden, während ihr β-Effekt nur 4 beträgt (Tabelle 1).

Der geringe β-Effekt spiegelt sich auch in den Geschwindigkeitskonstanten k_2 der Tabelle 1 wider. So wird das Isopropyl-Derivat (6d) nur 4mal langsamer als der unsubstituierte Acrylsäureester (6a) am Methoxycarbonylsubstituierten, vinylischen C-Atom angegriffen. Dies hat zur Folge, daß die Regioselektivität mit zunehmender Größe des Alkylrestes R¹ von 99.8:0.2% beim unsubstituierten Acrylsäureester (6a) über 92:8% (R¹=CH₃, R²=H) und 88:12% (R¹=C₂H₅, R²=H) zu 75:25% beim Isopropyl-Derivat (6d) absinkt (Tabelle 1).

Der sehr große Unterschied zwischen den sterischen α- und β-Effekten kann als experimentelle Bestätigung für Berechnungen^[6] angesehen werden, in denen ein unsymmetrischer Übergangszustand (9) für die Addition von Alkyl-Radikalen an Alkene postuliert wurde.



Im Gegensatz zur elektrophilen Addition greifen nucleophile Alkyl-Radikale die Alkene demnach nicht am Zentrum der Doppelbindung an, sondern sie nähern sich dem π-System von der Seite her. Dies ist verständlich, weil nach der Grenzorbital-Theorie^[3b,7] für die Addition nucleophiler Alkyl-Radikale die Überlappung des einfach besetzten Orbitals vom Radikal (SOMO) mit dem unbesetzten Orbital des Alkens (LUMO) ausschlaggebend ist. Eine seitliche Annäherung des Radikals wird aber nur von den Substituenten wirksam gestört, die sich unmittelbar am angegriffenen vinylischen C-Atom befinden. Für die Regioselektivität radikalischer Additionen ist diese unterschiedliche Größe der sterischen α- und β-Effekte von entscheidender Bedeutung^[8].

Eingegangen am 13. März 1981 [Z 901b]

[1] D. J. Pasto, J. A. Gontarz, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 719 (1969); G. M. Whitesides, J. San Filippo Jr., *ibid.* 92, 6611 (1970); R. P. Quirk, R. E. Lea, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1925.

[2] B. Giese, J. Meister, *Chem. Ber.* 110, 2588 (1977).

[3] a) B. Giese, J. Meister, *Angew. Chem.* 89, 178 (1977); *Angew. Chem. Int.*

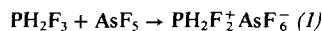
- Ed. Engl. 16, 178 (1977); b) *B. Giese, G. Kretzschmar, J. Meixner*, Chem. Ber. 113, 2787 (1980).
- [4] *C. Rüdich*, Top. Curr. Chem. 88, 1 (1980); *J. M. Tedder, J. C. Walton*, Tetrahedron 36, 701 (1980).
- [5] *T. Fujita, C. Takayama, M. Nakajima*, J. Org. Chem. 38, 1623 (1973); *H.-D. Beckhaus*, Angew. Chem. 90, 633 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 593 (1978).
- [6] *S. Nagase, K. Takatsuka, T. Fueno*, J. Am. Chem. Soc. 98, 3838 (1976); *V. Bonacic-Koutecky, L. Salem*, ibid. 99, 842 (1977); *M. J. S. Dewar, S. Oliwella*, ibid. 100, 5290 (1978); *E. Gey, W. Kühnel*, Collect. Czech. Chem. Commun. 44, 3649 (1979).
- [7] *I. Fleming*: *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*, Wiley, New York 1976, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1979; *J. Sorba, J. Fossey, D. Lefort*, Bull. Soc. Chim. Fr. 1977, 967; *A. Citterio, F. Minisci, O. Porta, G. Sesana*, J. Am. Chem. Soc. 99, 7960 (1977); *B. Giese, J. Meixner*, Angew. Chem. 91, 167 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 154 (1978).
- [8] *C. Walling*: *Free Radicals in Solution*, Wiley, New York 1957.

Ein neues Onium-Salz: Synthese und Charakterisierung des Difluorophosphonium-Ions $\text{PH}_2\text{F}_2^+^{[**]}$

Von *Herbert W. Roesky, Karl-Ludwig Weber und Jürgen Schimkowiak¹⁾*

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Ammoniumsalze sind seit dem 14. Jahrhundert bekannt^[1]. Das homologe Kation des Phosphors, erstmals 1870 als PH_4^+ hergestellt^[2], ist nur mit großen Anionen stabil. Auch NF_4^+ -Salze^[3] sind thermisch beständiger als PF_4^+ -Salze^[4]. Im Gegensatz dazu fanden wir jetzt, daß PH_2F_2^+ nicht wie NH_2F_2^+ bei Raumtemperatur explosionsartig zerfällt^[5], sondern sich bei der Reaktion



in hoher Ausbeute als Hexafluoroarsenat isolieren läßt.

Das neue Salz (1), ein feinkristalliner farbloser Feststoff, zersetzt sich beim Erwärmen unter HF-Abspaltung und Bildung von rotem Phosphor. In Glasgefäßen ist die Verbindung bei Raumtemperatur weniger als 12 h haltbar, in Polyethylengefäßen tritt auch nach mehreren Tagen keine merkliche Zersetzung ein. Bei 20°C im Vakuum zeigt (1) im Unterschied zu $\text{PF}_4^+ \text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ ^[4] keinen meßbaren Zersetzungsdruck.

Für das Kation PH_2F_2^+ nehmen wir ein tetraederförmiges Gerüst (Punktgruppe C_{2v}) an. Die neun Normalschwingungen werden als $4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$ klassifiziert. Außer der Torsionsschwingung ν_5 (A_2), die nur Raman-aktiv ist, sollten alle anderen sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum auftreten. Anhand des Vergleichs mit der isoelektronischen Verbindung SiH_2F_2 ^[6] lassen sich die Banden bei 2600 und 2538 cm^{-1} der antisymmetrischen (ν_6) bzw. symmetrischen PH_2 -Valenzschwingung (ν_1) zuordnen; versuchswise Zuordnung der übrigen Banden [cm^{-1}]; $\delta(\text{PH})$ 1096 w, $\delta(\text{HPF})$ 1055 s, $\nu_{\text{as}}(\text{PF})$ 1010 s, $\nu_{\text{s}}(\text{PF})$ 950 s, $\delta(\text{HPF})$ 885 w, $\delta(\text{FPF})$ 835 s. Die Absorptions des Anions AsF_6^- werden bei 695 und 645 cm^{-1} beobachtet. NMR-Untersuchungen waren bisher nicht möglich, da noch kein geeignetes Lösungsmittel für (1) gefunden werden konnte.

Experimentelles

Bei -196°C werden 0.64 g (7 mmol) H_2PF_3 ^[7] und 1.2 g (7 mmol) AsF_5 in einer Metallapparatur zusammenkon-

densiert. Die Mischung läßt man allmählich auf Raumtemperatur erwärmen und zieht die flüchtigen Bestandteile ab. Es verbleiben 1.7 g (6.5 mmol, 93% Ausbeute) kristallines, analysenreines Salz (1).

Eingegangen am 13. März 1981 [Z 909a]

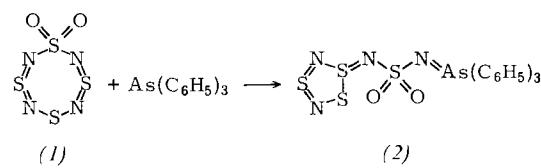
- [1] *R. D. Young* in *Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Vol. 2, Wiley-Interscience, New York 1978, S. 518.
- [2] *A. von Baeyer*, Justus Liebigs Ann. Chem. 159, 269 (1870).
- [3] *K. O. Christe, J. P. Guertin, A. E. Pavlath*, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 2, 83 (1966); *W. E. Talberg, R. T. Rewick, R. S. Stringham, M. E. Hill*, ibid. 2, 79 (1966); *K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson*, Inorg. Chem. 19, 3254 (1980).
- [4] *G. S. H. Chen, J. Passmore*, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 559.
- [5] *K. O. Christe*, Inorg. Chem. 14, 2821 (1975).
- [6] *S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, A. G. Robiette*, Trans. Faraday Soc. 60, 1502 (1964).
- [7] *B. Blaser, K.-H. Worms*, DBP 1106736 (1962).

Synthese und Struktur eines nicht polymeren Moleküls mit elf alternierenden Schwefel- und Stickstoff-Atomen^[**]

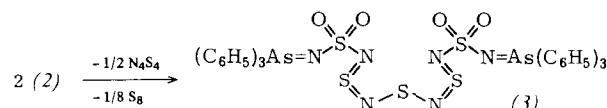
Von *Michael Witt, Herbert W. Roesky, Mathias Noltemeyer, William Clegg, Martin Schmidt und George M. Sheldrick¹⁾*

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem berichteten wir^[1] über eine Ringkontraktion beim achtgliedrigen $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$ (1), die in hoher Ausbeute zum fünfgliedrigen Triphenylarsan-Addukt (2) führt.



(2) bildet luft- und hydrolysebeständige Kristalle (Raumgruppe P_{21}/n). Wir fanden jetzt, daß (2) in Acetonitril-Lösung sich langsam unter Abspaltung von S_4N_4 und Schwefel in das Kondensationsprodukt (3) umwandelt.



Eine mechanistische Deutung dieser Reaktion legt als Zwischenstufe ein Dimer von (2) mit zentralem zehngliedrigen S_6N_4 -Ring nahe.

Die Molekülstruktur von (3) wurde durch Röntgenbeugungsanalyse an einem Einkristall bestimmt^[2]. Sie zeigt die längste bisher synthetisierte, nicht polymere Schwefel-Stickstoff-Kette mit elf alternierenden Atomen. Die Verbindung ist nicht unzersetzt sublimierbar. Als größtes Fragment tritt im Massenspektrum $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsS}$ bei m/z 338 auf.

[1] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. K.-L. Weber, J. Schimkowiak
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[2] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG unterstützt.