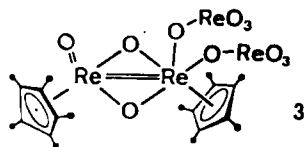


ten quadratisch-pyramidalen Koordinationspolyeders liegt. Jeweils vier Sauerstoffatome ergeben mit einer Winkelsumme von 320.1° den basalen Ligandensatz. Die Winkel an den Oxo-Brücken betragen im Mittel 89.3° , und die Bindungslängen zwischen den Rhenium- und den Sauerstoffatomen fallen mit 193–197 pm in den für solche Strukturelemente bekannten Bereich^[2–5].

Hinsichtlich ihrer Bindungsordnung derzeit noch nicht schlüssig interpretierbar sind die Metall-Metall-Abstände (274.7(2) pm), die der Länge von Doppelbindungen oder von verkürzten Einfachbindungen entsprechen^[3]. Da das Komplexkation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Re}_3(\mu\text{-O})_6]^{2+}$ von **2** mit nur 46 Valenzelektronen eine Elektronenmangelspezies ist, verbleiben nach Berücksichtigung der neun Liganden für die Re_3 -Inselstruktur vier Bindungselektronen; formal ergibt sich damit eine Re-Re-Bindungsordnung von 2/3. Ob trotz der relativ kurzen Metall-Metall-Abstände überhaupt eine bindende Wechselwirkung zwischen den Metallatomen vorliegt, muß mit einer MO-Rechnung geprüft werden. Die Metallatome des Clusterions haben formal die Oxidationsstufe $+5\frac{2}{3}$.

Trotz der einfachen Bildung von **2** ist der Reaktionsmechanismus unklar. Aufgrund von Kontrollexperimenten ist auszuschließen, daß der aus **1**, PPh_3 und wenig Sauerstoff entstehende Komplex **3**^[2] mit überschüssigem **1** reagiert.



Das elektronisch ungesättigte Clusterion von **2** ist nicht nur das erste Beispiel eines quadratisch-pyramidalen Komplexes vom Typ LReO_4 , es bietet auch eine in der Organometall-Chemie neuartige M_3O_6 -Gerüstgeometrie.

Eingegangen am 24. August,
ergänzt am 8. Oktober 1984 [Z 973]

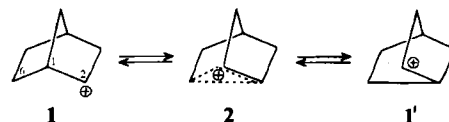
- [1] a) W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* 96 (1984) 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 383; b) siehe auch R. Dagani, *Chem. Eng. News* 62 (1984) Nr. 30, S. 28; c) A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics* 3 (1984) 1313.
[2] W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, T. Zahn, *Angew. Chem.* 96 (1984) 498; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 515.
[3] W. A. Herrmann, R. Serrano, A. Schäfer, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, E. Guggolz, *J. Organomet. Chem.* 272 (1984) 55.
[4] W. A. Herrmann, R. Serrano, U. Küsthardt, M. L. Ziegler, T. Zahn, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
[5] Neuere Beispiele: a) W. A. Nugent, R. L. Harlow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1105; b) P. G. Edwards, G. Wilkinson, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 2467.

Destabilisierte 2-Norbornyl-Kationen

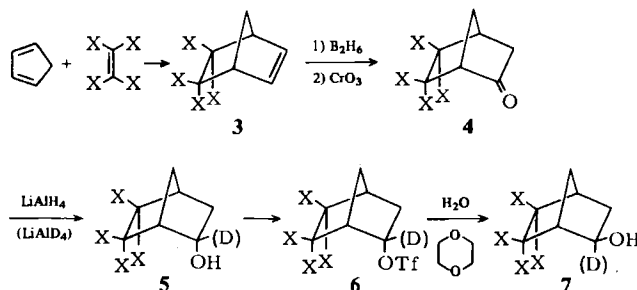
Von Wolfgang Kirmse*, Uwe Mrotzek und
Rainer Siegfried

Eine auffallende Eigenschaft des 2-Norbornyl-Kations (**1**) ist die Gleichwertigkeit von C-1 und C-2 in seinen Spektren und Reaktionen^[1], ausgedrückt durch die σ -delokalisierte („nichtklassische“) Struktur **2**. Befindet sich ein Acceptor-Substituent an C-6, so scheinen Wagner-Meerwein-Umlagerung und Lösungsmittelangriff zu konkurrieren;

[*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dipl.-Chem. U. Mrotzek, Dr. R. Siegfried
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1

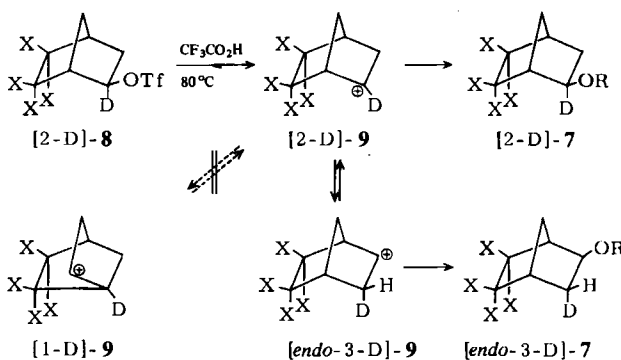


ren; derartige Norbornyl-Kationen gelten als unsymmetrisch verbrückt^[2]. Vier Fluoratome oder vier Trifluormethylgruppen^[3] an C-5 und C-6 sollten den Elektronenmangel verstärken und zugleich die Symmetrie des Stammsystems bewahren. Wir fanden, daß die Wagner-Meerwein-Umlagerung durch ein solches Substitutionsmuster völlig unterbunden wird – bei weitgehender Erhaltung der *exo*-Selektivität.



Schema 1. a, X = F; b, X = CF_3 . Tf = Trifluormethylsulfonat.

Die in Schema 1 skizzierten Umwandlungen der substituierten Norbornene **3**^[4] verliefen mit guten Ausbeuten. Solvolysen der *endo*-Trifluormethylsulfonate (Triflate) **6** in Dioxan-Wasser ergaben überwiegend die *exo*-Alkohole **7** (Tabelle 1) ohne Verteilung einer 2-D-Markierung. Das *exo*-Triflat **8a** (Schema 2) reagierte nur drei- bis viermal



Schema 2. a, X = F; b, X = CF_3 .

Tabelle 1. Produktverteilung bei Solvolysen der Triflate **6** und **8**.

Edukt	Bedingungen	3	7	5	exo:endo
endo-Reihe					
6a	Dioxan-H ₂ O (1:1), 80°C	8.6	91.2	0.2	
6a	CF ₃ CO ₂ H, CF ₃ CO ₂ Na, 110°C	1.9	96.1	2.0	
6b	Dioxan-H ₂ O (1:1), 100°C	1.3	98.7	—	
6b	HCO ₂ H, HCO ₂ Na	Spur	> 99	—	
exo-Reihe					
8a	Dioxan-H ₂ O (7:3), 80°C	69.0	5.3	25.7	0.21
8a	Dioxan-H ₂ O (1:1), 80°C	71.8	6.4	21.7	0.29
8a	Dioxan-H ₂ O (3:7), 80°C	60.0	14.4	25.6	0.56
8a	CF ₃ CO ₂ H, CF ₃ CO ₂ Na, 80°C	58.1	36.6	5.3	6.85
8b	Dioxan-H ₂ O (1:1), 100°C	> 99	Spur		
8b	HCO ₂ H, HCO ₂ Na, 100°C	36.3	62.4	1.3	48
8b	CF ₃ CO ₂ H, CF ₃ CO ₂ Na, 65°C	59.2	40.7	Spur	> 100

rascher als das *endo*-Triflat **6a** und 20mal langsamer als 7-Norbornyltriflat (ca. 10^{11} mal langsamer als *exo*-2-Norbornyltriflat). Das stark lösungsmittelabhängige Produktverhältnis 7:5 (Tabelle 1) deutet eine Konkurrenz zwischen einer S_N2 - und einer S_N1 -Reaktion an; erst in Trifluoressigsäure dominiert die S_N1 -Reaktion. Abweichend hiervon zeigte das *exo*-Triflat **8b** in Dioxan-Wasser praktisch nur Eliminierung zum Alken **3b**; in Ameisensäure und Trifluoressigsäure reagierte **8b** mit hoher *exo*-Selektivität (S_N1) (Tabelle 1).

Die markierten Triflate [2-D]-**6** und [2-D]-**8** führten in Trifluoressigsäure oder Ameisensäure zu einer D-Verteilung in **7** (Tabelle 2). Wie sich aus der chemischen

Tabelle 2. Deuteriumverteilung in **7** bei Solvolysen von [2-D]-**6** und [2-D]-**8**.

Edukt	Bedingungen	<i>endo</i> -2-D	<i>endo</i> -3-D
<i>endo</i> -Reihe			
[2-D]- 6a	CF ₃ CO ₂ H, CF ₃ CO ₂ Na, 80°C	95	5
[2-D]- 6b	HCO ₂ H, HCO ₂ Na, 100°C	85	15
<i>exo</i> -Reihe			
[2-D]- 8a	CF ₃ CO ₂ H, CF ₃ CO ₂ Na, 80°C	61	39
[2-D]- 8b	CF ₃ CO ₂ H, CF ₃ CO ₂ Na, 80°C	84	16
[2-D]- 8b	HCO ₂ H, HCO ₂ Na, 100°C	78	22

Verschiebung im ²H-NMR-Spektrum und der Kopplung im ¹H-NMR-Spektrum^[5] ergab, trug das Umlagerungsprodukt Deuterium in der *endo*-3-Position, nicht aber am Brückenkopf (C-1). Demnach hat keine Wagner-Meerwein-Umlagerung stattgefunden, sondern eine *exo,exo*-2,3-H-Verschiebung. Die D-Verteilung ist bei der Solvolyse von [2-D]-**6a** geringer als bei der von [2-D]-**8a**; dies weist auf einen höheren S_N2 -Anteil bei der Reaktion von **6a** hin; bei **6b/8b** ist der Unterschied weniger ausgeprägt. 3,2-H-Verschiebungen kennt man auch im 2-Norbornyl-Kation; sie haben dort jedoch von allen Umlagerungen die höchste Aktivierungsenergie und sind unter Solvolysebedingungen unbedeutend^[6]. Wie das Verhalten der Kationen **9** zeigt, wird die verbrückte Struktur **2** durch F- oder CF₃-Substitution stärker destabilisiert als die offene Form **1**. Die ausbleibende Wagner-Meerwein-Umlagerung charakterisiert **9a,b** eindeutig als offene („klassische“) Kationen. Die *exo*-Selektivität der 3,2-H-Verschiebung kann hier nicht durch σ -Delokalisierung erklärt werden, sondern muß andere Ursachen haben. Diskutiert wurden sterische Effekte der *endo*-6-Substituenten^[1,6], Torsionseffekte der C-1–C-2-Bindung^[7] und Deformation des p-Orbitals an C-2 („nonequivalent orbital extension“)^[8].

Eingegangen am 10. September 1984 [Z. 990]

- [1] Neuere Übersichten: G. A. Olah, G. K. S. Prakash, M. Saunders, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 440; H. C. Brown, *ibid.* **16** (1983) 432; H. C. Brown: *The Nonclassical Ion Problem* (with comments by P. von R. Schleyer), Plenum, New York 1977.
- [2] C. A. Grob, *Angew. Chem.* **94** (1982) 87; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 87; *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 426.
- [3] Zur Destabilisierung von Carbokationen durch Halogenmethylgruppen vgl. P. P. Gassman, T. T. Tidwell, *Acc. Chem. Res.* **16** (1983) 279; T. T. Tidwell, *Angew. Chem.* **96** (1984) 16; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 20.
- [4] **3a**: J. J. Drysdale, W. W. Gilbert, H. K. Sinclair, W. H. Sharkey, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 3762. Wir danken Dr. B. E. Smart (Du Pont, Wilmington) für **3a**. **3b**: Perfluor-2,3-dimethyl-2-buten [A. N. Bell, R. Fields, R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1980**, 487] wurde mit Cyclopentadien in Ether oder Hexafluorbenzol bei 170°C umgesetzt, Ausb. 40–60%.
- [5] **7a**: 1-H (δ = 2.63, br. s), 2-H (δ = 4.34, d, J = 6.5 Hz), *endo*-3-H (δ = 2.28, dd, J = 14 und 6.5 Hz), *exo*-3-H (δ = 1.49, dq, J = 14 und ca. 2 Hz). Die Zu-

ordnung wurde bestätigt durch Vergleich mit [exo-3-D]-**7a** (aus **3a** und B₂D₆). **7b**: 1-H (δ = 2.82, br. s), 2-H (δ = 4.56, d, J = 6.6 Hz), *endo*-3-H (δ = 2.65, ddd, J = 15.3, 6.6 und 3.5 Hz), *exo*-3-H (δ = 1.55, br. d, J = 15.3 Hz). Die Mischungen von [2-D]-**7** und [endo-3-D]-**7** zeigten Singulets für 2-H und Doublets (geminale Kopplung) für *endo*-3-H.

- [6] Übersicht: G. D. Sargent in G. A. Olah, P. von R. Schleyer: *Carbonium Ions*, Wiley, New York 1972, S. 1110–1121.
- [7] P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 699, 701; N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, J. Mareda, P. H. Mueller, K. N. Houk, *ibid.* **104** (1982) 4974.
- [8] S. Inagaki, H. Fujimoto, K. Fukui, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4054.

Neuartige Umlagerung von (R₂S^{••}SR₂)[•]-Radikalkationen mit 3e-Bindung

Von Roland Goslich, Joachim Weiß, Hermann J. Möckel, Jörg Mönig und Klaus-Dieter Asmus*

Professor Dietrich Schulte-Frohlinde zum 60. Geburtstag gewidmet

Radikalkationen aliphatischer Sulfide, R₂S^{••}, zeigen eine ausgeprägte Tendenz, sich mit einem Sulfidmolekül R₂S im Gleichgewicht



zu stabilisieren^[1,2]. Das „dimere“ Radikalkation ist durch eine 3e-Bindung (zwei σ -Elektronen, ein σ^* -Elektron) charakterisiert^[3]. Die Reaktivität dieser Radikalkationen sowie einiger Folgeradikale ist durch pulsradiolytische^[1–5] und ESR-spektroskopische Arbeiten^[6,7] bekannt. Die Entwicklung empfindlicher analytischer Methoden für organische Schwefelverbindungen^[8,9] ermöglicht nunmehr auch eine qualitative und quantitative Produktanalyse. Bei Untersuchungen zum radikalinduzierten oxidativen Abbau einiger aliphatischer Sulfide sind wir auf eine bemerkenswerte Umlagerung gestoßen, über die hier berichtet wird.

Die 1e-Oxidation aliphatischer Sulfide wurde in wäßriger Lösung durch [•]OH-Radikale, die bei der γ -Bestrahlung von N₂O-gesättigten wäßrigen Lösungen entstehen, erreicht. Die Endprodukte wurden durch Kapillar-GC-MS identifiziert und bestimmt.

Als Hauptprodukte der Oxidation von Dimethylsulfid Me₂S werden 1,2-Bis(methylthio)ethan (1,2-BMTE) und Diethyldisulfid EtSSEt beobachtet. Die Ausbeuten sind pH-unabhängig zwischen pH 3 und 10 und zeigen eine ausgeprägte, aber gegenläufige Abhängigkeit von der Me₂S-Konzentration (Abb. 1): 1,2-BMTE ist das Hauptprodukt bei niedriger Me₂S-Konzentration, und seine Ausbeute nimmt mit steigender Me₂S-Konzentration ab, während die Ausbeute an EtSSEt erst oberhalb von 10^{-2} mol dm⁻³ Me₂S drastisch ansteigt. Die Bildung von 1,2-BMTE wird auf



zurückgeführt, d. h. auf die Kombination zweier durch Deprotonierung der Radikalkationen Me₂S^{••} entstandenen Radikale. Zusatz von Phosphat verdoppelt die Ausbeute an 1,2-BMTE durch Beschleunigung der Deprotonierung auf Kosten konkurrierender Reaktionswege. Durch Sauerstoff (2.8 · 10⁻⁴ mol dm⁻³, entspricht Luftsättigung), der schnell mit [•]CH₂SCH₃ reagiert, wird die Bildung von 1,2-BMTE dagegen vollständig unterdrückt.

[*] Prof. Dr. K.-D. Asmus, Dipl.-Chem. R. Goslich, Dr. J. Weiß, Dr. H. J. Möckel, Dr. J. Mönig
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung, Bereich Strahlenchemie
Postfach 390128, D-1000 Berlin 39