

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

Verschiebung im <sup>2</sup>H-NMR-Spektrum und der Kopplung im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[5]</sup> 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<sup>[6]</sup>. Wie das Verhalten der Kationen **9** zeigt, wird die verbrückte Struktur **2** durch F- oder CF<sub>3</sub>-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  $\sigma$ -Delokalisierung erklärt werden, sondern muß andere Ursachen haben. Diskutiert wurden sterische Effekte der *endo*-6-Substituenten<sup>[1,6]</sup>, Torsionseffekte der C-1–C-2-Bindung<sup>[7]</sup> und Deformation des p-Orbitals an C-2 („nonequivalent orbital extension“)<sup>[8]</sup>.

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 ( $\delta$  = 2.63, br. s), 2-H ( $\delta$  = 4.34, d,  $J$  = 6.5 Hz), *endo*-3-H ( $\delta$  = 2.28, dd,  $J$  = 14 und 6.5 Hz), *exo*-3-H ( $\delta$  = 1.49, dq,  $J$  = 14 und ca. 2 Hz). Die Zu-

ordnung wurde bestätigt durch Vergleich mit [exo-3-D]-**7a** (aus **3a** und B<sub>2</sub>D<sub>6</sub>). **7b**: 1-H ( $\delta$  = 2.82, br. s), 2-H ( $\delta$  = 4.56, d,  $J$  = 6.6 Hz), *endo*-3-H ( $\delta$  = 2.65, ddd,  $J$  = 15.3, 6.6 und 3.5 Hz), *exo*-3-H ( $\delta$  = 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 (R<sub>2</sub>S··SR<sub>2</sub>)<sup>+</sup>-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, R<sub>2</sub>S<sup>•+</sup>, zeigen eine ausgeprägte Tendenz, sich mit einem Sulfidmolekül R<sub>2</sub>S im Gleichgewicht



zu stabilisieren<sup>[1,2]</sup>. Das „dimere“ Radikalkation ist durch eine 3e-Bindung (zwei  $\sigma$ -Elektronen, ein  $\sigma^*$ -Elektron) charakterisiert<sup>[3]</sup>. Die Reaktivität dieser Radikalkationen sowie einiger Folgeradikale ist durch pulsradiolytische<sup>[1–5]</sup> und ESR-spektroskopische Arbeiten<sup>[6,7]</sup> bekannt. Die Entwicklung empfindlicher analytischer Methoden für organische Schwefelverbindungen<sup>[8,9]</sup> 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 <sup>•</sup>OH-Radikale, die bei der  $\gamma$ -Bestrahlung von N<sub>2</sub>O-gesättigten wäßrigen Lösungen entstehen, erreicht. Die Endprodukte wurden durch Kapillar-GC-MS identifiziert und bestimmt.

Als Hauptprodukte der Oxidation von Dimethylsulfid Me<sub>2</sub>S 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 Me<sub>2</sub>S-Konzentration (Abb. 1): 1,2-BMTE ist das Hauptprodukt bei niedriger Me<sub>2</sub>S-Konzentration, und seine Ausbeute nimmt mit steigender Me<sub>2</sub>S-Konzentration ab, während die Ausbeute an EtSSEt erst oberhalb von  $10^{-2}$  mol dm<sup>-3</sup> Me<sub>2</sub>S drastisch ansteigt. Die Bildung von 1,2-BMTE wird auf



zurückgeführt, d. h. auf die Kombination zweier durch Deprotonierung der Radikalkationen Me<sub>2</sub>S<sup>•+</sup> 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<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>, entspricht Luftsättigung), der schnell mit <sup>•</sup>CH<sub>2</sub>SCH<sub>3</sub> 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

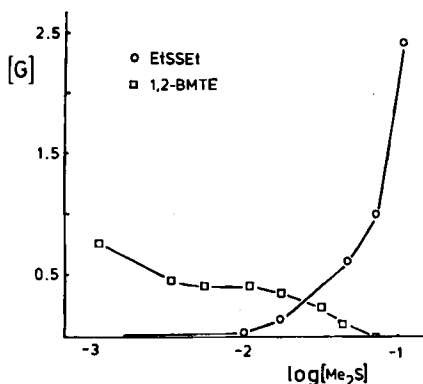
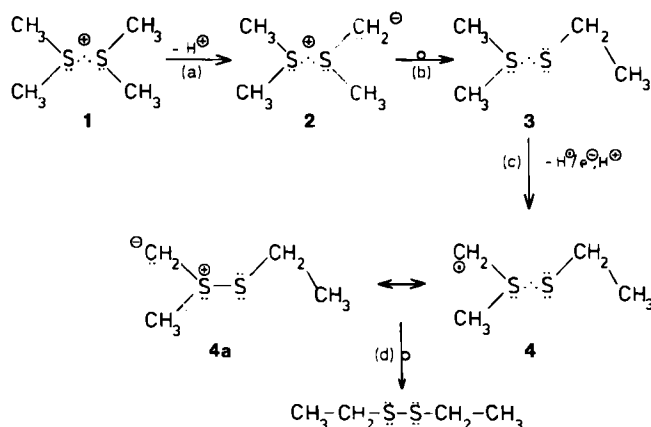


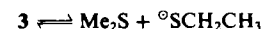
Abb. 1. Ausbeuten an 1,2-BMTE und EtSSEt in Abhängigkeit von der eingesetzten Me<sub>2</sub>S-Konzentration in wäßrigen, N<sub>2</sub>O-gesättigten Lösungen bei pH 7. (Ausbeuten [G]: Zahl der pro 100 eV absorbierten Strahlenenergie gebildeten Moleküle; höchste EtSSEt-Ausbeute entspricht ca. 40% der (Me<sub>2</sub>S...SMe<sub>2</sub>)<sup>••</sup>-Ausbeute.)

Interessanter als die Bildung von 1,2-BMTE ist zweifellos die Bildung von EtSSEt. Da dieses Produkt nur bei hohen Me<sub>2</sub>S-Konzentrationen beobachtet wird, deutet sich die Beteiligung eines weiteren Me<sub>2</sub>S-Moleküls an. Besonders bemerkenswert ist, daß Sauerstoff (2.8 · 10<sup>-4</sup> mol dm<sup>-3</sup>) die Ausbeute an EtSSEt nicht beeinflusst. Freie EtS<sup>•</sup>-Radikale können daher an der EtSSEt-Bildung nicht beteiligt sein, da O<sub>2</sub> hinreichend schnell mit EtS<sup>•</sup> reagiert<sup>[10]</sup>. Die gegenläufigen Ausbeuten an 1,2-BMTE und EtSSEt zeigen deutlich, daß mit zunehmender Stabilisierung von (Me<sub>2</sub>S...SMe<sub>2</sub>)<sup>••</sup> bei hoher Me<sub>2</sub>S-Konzentration neue, mit der Deprotonierung des über die Gleichgewichtseinstellung erzeugten molekularen Radikalkations konkurrierende Reaktionswege eingeschlagen werden. Die Bildung von EtSSEt hängt also nicht nur mit der Existenz von (Me<sub>2</sub>S...SMe<sub>2</sub>)<sup>••</sup> zusammen, sondern erfolgt direkt aus diesem. Mechanistisch kann das nur durch eine Umlagerung erklärt werden, d.h. pro beteiligtem Me<sub>2</sub>S-Molekül muß eine Methylgruppe über die Schwefelbrücke wandern. Die Ausbeute an EtSSEt bei 10<sup>-1</sup> mol dm<sup>-3</sup> Me<sub>2</sub>S entspricht ca. 40% der Ausbeute an (Me<sub>2</sub>S...SMe<sub>2</sub>)<sup>••</sup>.



Für die Bildung des Umlagerungsproduktes schlagen wir folgenden Mechanismus vor: In der ersten Stufe wird das C-Atom in α-Stellung zu einem der Schwefelatome unter Erhalt der sonstigen in sich stabilisierten elektronischen Grundstruktur innerhalb der 3-Elektronenspezies 1 deprotoniert. Das Carbanion 2 lagert sich um [Reaktion (b)]; das neutrale Radikal 3 hat ebenfalls eine 3e-Bindung und

sollte in Analogie zu allen σ<sup>2</sup>/σ<sup>•</sup>-Bindungssystemen im Gleichgewicht



vorliegen. Die Dimerisierung der <sup>•</sup>SCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>-Radikale könnte zu EtSSEt führen, stünde aber im Widerspruch zu der beobachteten Bildung von EtSSEt auch in Gegenwart von O<sub>2</sub>. Die Bildung von EtSSEt kann deshalb nur durch eine schnelle, zweite Umlagerung innerhalb der bezüglich O<sub>2</sub>-Addition vermutlich inerten 3-Elektronenspezies 3<sup>[10]</sup> verstanden werden. Die einfachste Weise, einen solchen Schritt zu formulieren, schließt eine Wasserstoffatomabspaltung oder einen mit Deprotonierung gekoppelten Elektronentransfer ein [Reaktion (c)]. Sowohl von 4 als auch insbesondere von der äquivalenten ionischen Form 4a ist eine Umlagerung in EtSSEt zu erwarten.

Isotopeneffekt-Experimente untermauern den vorgeschlagenen Mechanismus. Sowohl für Reaktion (a) als auch besonders für Reaktion (c) sollte ein ausgeprägter Unterschied zwischen den H- und D-substituierten Verbindungen auftreten. In der Tat wurde bei der Oxidation von (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>S selbst bei einer Konzentration von 0.16 mol dm<sup>-3</sup> noch kein Diethyldisulfid gefunden. Stattdessen wird aber ein Vielfaches an Sulfoxid als Produkt beobachtet, dessen Bildung also offensichtlich in Konkurrenz zur Umlagerung verläuft.

Entsprechende Ergebnisse wurden auch bei der Oxidation anderer Sulfide erhalten. So entsteht z. B. aus Diethylsulfid, Et<sub>2</sub>S, über das Radikalkation (Et<sub>2</sub>S...S<sup>•</sup>Et<sub>2</sub>)<sup>•</sup> mit 3e-Bindung das Umlagerungsprodukt Di-sec-butylidisulfid. Die zwei Stufen dieser Umlagerung erinnern sehr an die Wittig- und Stevens-Umlagerungen.

Eingegangen am 27. August,  
in veränderter Fassung am 22. Oktober 1984 [Z 975]

- [1] G. Meissner, A. Henglein, G. Beck, *Z. Naturforsch. B* 22 (1967) 13.
- [2] M. Bonifačić, H. Möckel, D. Bahnemann, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1975, 675.
- [3] K.-D. Asmus, *Acc. Chem. Res.* 12 (1979) 436.
- [4] M. Göbl, K.-D. Asmus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1984, 691.
- [5] M. Göbl, M. Bonifačić, K.-D. Asmus, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5984.
- [6] B. C. Gilbert, D. K. C. Hodgeman, R. O. C. Norman, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1973, 1748.
- [7] R. L. Peterson, D. J. Nelson, M. C. R. Symons, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1978, 225.
- [8] H. J. Möckel, T. Freyholdt, J. Weiss, I. Molnár in I. Molnár: *Practical Aspects of Modern HPLC*, de Gruyter, Berlin 1982, S. 161 ff.
- [9] H. J. Möckel, *J. Chromatogr.* 317 (1984) 589.
- [10] K. Schäfer, M. Bonifačić, D. Bahnemann, K.-D. Asmus, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 2777.

## Phosphaalkenyl-rheniumkomplexe – eine neue Substanzklasse mit P=C-Bindung\*\*

Von Lothar Weber\* und Klaus Reizig

Professor Gerhard Fritz zum 65. Geburtstag gewidmet

Verbindungen mit Phosphor-Kohlenstoff-Mehrfachbindungen sind theoretisch und präparativ sehr interessant<sup>[1-6]</sup>. Die Synthese der P=C-Bauelemente gelingt im wesentli-

[\*] Priv.-Doz. Dr. L. Weber, Dipl.-Chem. K. Reizig  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Degussa AG unterstützt.