

ischen Bereich der Phospha-alkene, während die „Phosphaplatinacyclopentene“ mit $\delta \approx -55^{[11]}$ für Phospha-alkine charakteristische Werte aufweisen^[6].

Einwirkung von **5b** auf $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ führt unter Verdrängung von Tetrahydrofuran (THF) zum kristallinen Komplex **6**^[12]. Die Röntgen-Strukturanalyse^[13] von **6** (Abb. 1) sichert die Dreiringstruktur. Der PC-Abstand zeigt den für Phospha-alkene typischen Wert^[6] von 168.6 pm. Innerhalb des dreigliedrigen Rings tritt der kleinste Bindungswinkel am Silicium, der größte am Kohlenstoff auf. Zusammen mit dem bemerkenswert kurzen C1-Si-Abstand dokumentieren die hier gefundenen Werte eine hohe Übereinstimmung der Phosphasilirene mit den Siliren (Silacycloprenen), für die ähnliche Strukturparameter ermittelt wurden^[14]. Bildung und Struktur von **5** können somit als weiteres Beispiel für die Analogie im Reaktionsverhalten von Phospha-alkinen und Acetylenen gewertet werden^[10].

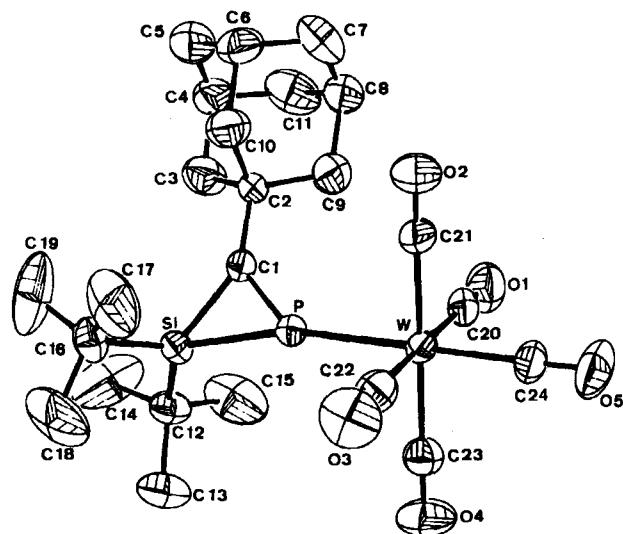


Abb. 1. Struktur von **6** im Kristall (ohne H-Atome). Ausgewählte Bindungs-längen [pm] und -winkel [$^\circ$] (Standardabweichungen): P-C1 168.6(6), P-Si 219.6(2), C1-Si 184.2(6), P-W 247.5(2), W-C24 199.2(7), W-C₁₁ 203.6(4), C1-C2 150.0(9), Si-C12 189.5(8), Si-C16 190.7(8); Si-P-C1 54.8(2), P-C1-Si 76.9(3), C1-Si-P 48.4(2), Si-P-W 165.1(1), C1-P-W 139.9(2). Diederwinkel [$^\circ$]: W-P-Si-C1 171.1, W-P-C1-Si 176.4.

Arbeitsvorschriften

5a: Belichten von 0.23 g (2.3 mmol) **4a** und 0.50 g (1.17 mmol) **1a** in 80 mL *n*-Hexan mit einer Quecksilberhochdrucklampe (TQ 150, Heraeus) führt innerhalb 1.5 h zu einer quantitativen Umsetzung. Nach Abdestillieren des *n*-Hexans läßt sich **5a** durch HPLC (RP 18, Acetonitril als Laufmittel) als hellgelbes, zersetzbles Öl isolieren.

5b: Analog ergibt das Belichten von 0.65 g (3.65 mmol) **4b** und 0.75 g (1.76 mmol) **1a** in 80 mL *n*-Hexan nach 3 h ein Produktgemisch, aus dem **5b** durch HPLC (Polygosil 60, *n*-Hexan) oder Säulenchromatographie (Kieselgel-60, Petrolether 40–60°C) nahezu quantitativ (bezogen auf **2a**) abgetrennt werden kann.

6: Es werden 2.4 g (6.9 mmol) $[\text{W}(\text{CO})_5]$ in 80 mL THF solange belichtet, bis ca. 80% der zur Bildung von $[\text{W}(\text{CO})_5(\text{thf})]$ erforderlichen Menge an CO abgespalten und aufgefangen worden sind. In diese Lösung gibt man **5b**, erhalten aus 0.97 g (5.4 mmol) **4b** und 1.10 g (2.6 mmol) **1a** in 80 mL *n*-Hexan, und röhrt das Gemisch 30 min bei Raumtemperatur. Die Lösungsmittel werden im Vakuum abdestilliert, Petrolether 40–60°C wird hinzugegeben, und $[\text{W}(\text{CO})_5]$ wird abfiltriert. Aus der rotbraunen Lösung bilden sich bei –18°C gelbe Kristalle von **6**, die noch zweimal aus Pentan umkristallisiert werden. Ausbeute 0.91 g (55% bezogen auf **2a**), Zersetzung > 140°C.

Eingegangen am 31. März 1987 [Z 2175]

[1] S. Masamune, Y. Hanzawa, S. Murakami, T. Bally, J. F. Blount, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 1150.

[2] S. Murakami, S. Collins, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2131.

[3] Übersicht: M. Weidenbruch, *Comments Inorg. Chem.* 5 (1986) 247.

[4] A. Schäfer, M. Weidenbruch, K. Peters, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 96 (1984) 311; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 302.

[5] M. Weidenbruch, A. Schäfer, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* 314 (1986) 25.

[6] Übersicht: R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731.

[7] G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch.* B 36 (1981) 16.

[8] T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* 1986, 31.

[9] **5a:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.01$ (s, 18 H), 1.33 (d, 9 H, $^4\text{J}(\text{PH}) < 1$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 274.0$. MS (Cl): m/z 243 ($M^+ + 1$, 100%). **5b:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.03$ (s, 18 H), 1.6–2.1 (m, 15 H). $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{D}_2\text{O}/\text{THF}$): $\delta = 129.3$ (d, PC $^1\text{J}(\text{PC}) = 58$ Hz). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 272.6$. MS (70 eV): m/z 320 ($M^+ + 47$), 263 ($M^+ + 51$, 100%).

[10] Übersicht: G. Becker, *Nova Acta Leopold.* 264 (1985) 59, S. 55.

[11] J. C. T. R. Burckett-St. Laurent, P. B. Hitchcock, H. W. Kroto, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1141; S. I. Al-Resayes, P. B. Hitchcock, M. F. Meidine, J. F. Nixon, *ibid.* 1984, 1080.

[12] **6:** $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 0.95$ (d, 18 H, $^4\text{J}(\text{PH}) < 1$ Hz), 1.55–2.1 (m, 15 H). $^{31}\text{P-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 193.0$ ($^1\text{J}(\text{P}^{19}\text{W}) = 186$ Hz). IR (Nujol): 2085 sh, 2080 m, 1995 m, 1975 s, 1960 s ($\nu(\text{CO})$). MS (70 eV): m/z 644 ($M^+ + 55$), 560 ($M^+ + 3 \times \text{CO}$, 55), 532 ($M^+ + 4 \times \text{CO}$, 8).

[13] Triklin, Raumgruppe $\bar{P}1$ (Nr. 2). $a = 839.1(1)$, $b = 1059.7(2)$, $c = 1623.9(3)$ pm, $\alpha = 99.71(1)$, $\beta = 93.39(2)$, $\gamma = 104.36(2)^\circ$, $V = 1372.4 \cdot 10^6$ pm³; $Z = 2$, $\rho_{\text{rel.}} = 1.56$ g cm⁻³, 4365 unabhängige Reflexe, beobachtet ($I > 2\sigma(I)$) 4131, Zahl der Variablen 298, empirische Absorptionskorrektur, $R = 0.0412$, $R_{\text{w}} = 0.0407$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52472, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[14] K. Hirotsu, T. Higuchi, M. Ishikawa, H. Sugisawa, M. Kumada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 726; O. M. Nefedov, M. P. Egorov, S. P. Kolesnikov, A. M. Gal'minas, Yu. T. Struchkov, J. V. Sereda, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1986, 1693.

Der Solvenceinfluß auf die Stabilität mero-substituierter Alkylradikale**

Von Hans-Dieter Beckhaus und Christoph Rüchardt*

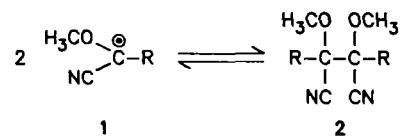
In Analogie zur Stabilisierung von Carbenium-Ionen durch elektronenliefernde Substituenten (Donoren) und von Carbanionen durch elektronenanziehende Substituenten (Aczeptoren) wurde eine besonders starke Stabilisierung von Radikalen durch Substituentenpaare entgegengesetzter Polarität („capto-dativ“- oder „mero“-substituiert) postuliert^[11]. Die experimentelle Prüfung dieses Konzeptes^[2] an einigen Beispielen führte nicht zum Nachweis einer über die additive Wirkung der Substituenten hinausgehenden Senkung der Bildungsenthalpie für Radikale dieses Typs, z. B. **1a**, **b**^[3]. Auch theoretische Studien^[4] lassen nicht generell auf eine starke Extrastabilisierung capto-dativ-substituierter Radikale schließen. Vielmehr ergaben ab-initio-Berechnungen, daß der Einfluß der Substituenten auf tetrakoordinierte Kohlenstoffatome vergleichbare Energieänderungen hervorrufen kann wie in Radikalen. Dies ließ sich auch experimentell durch Bestimmung der Stärke von C–C-Bindungen nachweisen^[5]. Die Wechselwirkung von zwei geminalen Substituenten mit dem σ -Elektronengerüst ist ähnlich stark wie die mit dem ungepaarten Elektron (π -System) des Radikals.

Eine Diskussion des Einflusses von Substituenten auf Radikale kann demnach nicht mehr auf reine π -Elektronen-Resonanzphänomene verkürzt werden. Dennoch wurde kürzlich aus der Resonanz zwischen Substituenten

[*] Prof. Dr. C. Rüchardt, Dr. H.-D. Beckhaus
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Land Baden-Württemberg und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

entgegengesetzter Polarität an einem Radikalzentrum, die formal zu ladungsseparierten Strukturen führt, eine drastische Steigerung der „*mero*-Stabilisierung“ durch polare Solventien postuliert^[6]. Berechnungen mit einer INDO-UHF-SCRF-Methode ergaben, daß die Energie des Radikals **1c** bei der Überführung von einem unpolaren Medium (Dielektrizitätskonstante $\epsilon = 1$) in ein polares ($\epsilon = 80$) um 30 kcal/mol sinken soll^[6]. Das Postulat eines so enormen Solvenseffektes forderte zu seiner experimentellen Überprüfung heraus.



a, R = C₆H₅; b, R = t-C₄H₉; c, R = H

Wir studierten deshalb den Solvenceinfluß auf die Homolyse der symmetrisch hexasubstituierten Ethane **2a** und **2b** in die Radikale **1a** bzw. **1b**. Mit der früher beschriebenen ESR-Methode^[3] bestimmten wir die Lage des Gleichgewichts zwischen **2a** und **1a** sowie aus deren Temperaturabhängigkeit zwischen 140 und 200°C die Reaktionsenthalpie und -entropie der Dissoziation (ΔH_R bzw. ΔS_R). Eine Stabilisierung der Radikale um Beiträge der Größenordnung, wie für **1c** berechnet, sollte die Reaktionsenthalpie in polaren Solventien ($\epsilon = 80$) um bis zu 60 kcal/mol senken. Die Meßergebnisse ließen jedoch keinerlei signifikanten Einfluß des verwendeten Lösungsmittels auf die Dissoziation erkennen (Tabelle 1). Die Bildung der Radikale wird weder in Ethylenglycol [$\epsilon(100^\circ\text{C}) = 25.6$]^[7] noch in Bernsteinsäureanhydrid [$\epsilon(60^\circ\text{C}) = 50$]^[7] im Vergleich zum wenig polaren Diphenylether ($\epsilon \approx 3$) erleichtert. Die Übereinstimmung der Reaktionsenthalpie ΔH_R mit der früher in Mesitylen gemessenen Aktivierungsenthalpie $\Delta H^+ [3]$ stützt die Verlässlichkeit der Resultate. Dies ist ein eindeutiger Beleg gegen die postulierte Steigerung der „*mero*-Stabilisierung“ durch polare Solventien, selbst wenn man berücksichtigt, daß die Polarität der Lösungsmittel bei den Meßtemperaturen etwas niedriger ist. Die

Tabelle 1. Thermodynamische Reaktions- und Aktivierungsparameter für die Bildung von α -Cyan- α -methoxyalkyrradikalen **1** durch homolytische Dissoziation der Dimere **2** in verschiedenen Solventien (mit Standardabweichung, Meßmethoden siehe [3] und [8]).

Verbindung 2	Solvens	Methode	ΔH_R [kcal mol ⁻¹]	ΔH^+ [kcal mol ⁻¹]	ΔS_R [cal mol ⁻¹ K ⁻¹]	ΔS^+
meso- 2a [3]	Mesitylen [a]	NMR	—	36.6 ± 0.4	—	15.1 ± 0.8
D,L- 2a [3]	Mesitylen [a]	NMR	—	36.0 ± 0.2	—	13.2 ± 0.6
2a [b]	Diphenylether	ESR	35.0 ± 1.8	—	31.8 ± 3.8	—
2a [b]	Ethylenglycol	ESR	35.3 ± 0.6	—	29.8 ± 1.3	—
2a [c]	Bernsteinsäureanhydrid	ESR	37.2 ± 0.7	—	33.6 ± 1.6	—
meso- 2b [3]	Mesitylen [a]	DSC	—	34.8 ± 0.5	—	10.9 ± 1.3
meso- 2b	N-Methylacetamid [a]	DSC	—	34.8 ± 0.4	—	10.9 ± 1.0
D,L- 2b [3]	Mesitylen [a]	DSC	—	34.8 ± 0.3	—	12.6 ± 0.8
D,L- 2b	N-Methylacetamid [a]	DSC	—	34.2 ± 0.7	—	11.0 ± 1.8
2b [c] [3]	Diphenylether	ESR	34.3 ± 0.5	—	41.2 ± 1.2	—

[a] 20% Thiophenol als Radikalfänger. [b] Diastereomerengleichgewicht (¹H-NMR) meso-**2a** : D,L-**2a** = 0.8, bei 110–150°C in Diphenylether, Mesitylen und N-Methylacetamid. [c] Diastereomerengleichgewicht (¹H-NMR) meso-**2b** : D,L-**2b** = 2.4, bei 100–150°C in Mesitylen.

Verwendung von Solventien noch höherer Polarität scheiterte an meßtechnischen Problemen der ESR-Spektroskopie. Um auch ein hochpolares Solvens in die Untersuchung einzuschließen, bestimmten wir für **2b** die Aktivierungsparameter ΔH^+ und ΔS^+ der thermischen Dissoziation durch kinetische Differential-Scanning-Calorimetry(DSC)-Messung^[8] bei 100–150°C in *N*-Methylacetamid [$\epsilon = 70$ (150°C), 110 (100°C)]^[9]. Um die Rückreaktion zu unterdrücken, setzten wir wie üblich^[3] 20% Thiophenol als Radikalfänger zu. Auch diese Messungen ergaben Aktivierungsdaten, die ausgezeichnet mit den im unpolaren Medium (Mesitylen/Thiophenol 8:2) erhaltenen übereinstimmten (Tabelle 1).

Damit kann eindeutig eine „*mero*-Stabilisierung“ von α -Cyan- α -methoxyalkyl- und -benzylradikalen durch polare Solventien ausgeschlossen werden. Dies Ergebnis zeigt, daß aus semiempirischen Rechnungen oder einfachen Resonanzregeln keine verlässlichen allgemeinen Zusammenhänge zwischen Struktur und Stabilität von Radikalen abgeleitet werden können. Die experimentelle Überprüfung bleibt unerlässlich.

Eingegangen am 2. April 1987 [Z 2177]

- [1] M. J. S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 3353; A. T. Balaban, *Rev. Roum. Chim.* **16** (1971) 725; R. W. Baldock, P. Hudson, A. R. Katritzky, F. J. Scott, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1974, 1422; H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, *Angew. Chem.* **91** (1979) 982; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 917; H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 148.
- [2] a) H. G. Viehe, Z. Janousek, R. Merényi (Hrsg.): *Substituents Effects in Radical Chemistry (NATO ASI Series C, Vol. 189)* (1986), Reidel, Dordrecht 1986; b) R. Merényi, Z. Janousek, H. G. Viehe in [2a], S. 301.
- [3] M. Zamkanei, J. H. Kaiser, H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Chem. Ber.* **116** (1983) 3216; H. Birkhofer, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt in [2a], S. 199.
- [4] G. Leroy, *Adv. Quantum Chem.* **17** (1985) 1; G. Leroy, D. Peeters, M. Sana, C. Wilante in [2a], S. 1.
- [5] H. Birkhofer, J. Hädrich, H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* **99** (1987) 592; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 573.
- [6] A. R. Katritzky, M. C. Zerner, M. M. Karelson, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 7213.
- [7] K. H. Hellwege, A. M. Hellwege (Hrsg.): *Landolt-Bornstein. Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*, 6. Aufl., Bd. II, Teil 6, Springer, Berlin 1959, S. 618, 669.
- [8] A. Peyman, E. Hickl, H.-D. Beckhaus, *Chem. Ber.* **120** (1987) 713.
- [9] R. J. Lemire, P. G. Sears, *Top. Curr. Chem.* **74** (1978) 45.

Herstellung von F₄S=CH–COF durch Isomerisierung von F₅S–CH=C=O^{**}

Von Thomas Krügerke, Jürgen Buschmann, Gert Kleemann, Peter Luger und Konrad Seppelt*

Die Alkylidenschwefeltetrafluoride R₂C=SF₄ interessieren wegen ihrer stabilen und weitgehend unpolaren C=S-Bindung und ihrer speziellen Struktur. Die erste Verbindung dieser Art, H₂C=SF₄, wurde in einem mehrstufigen Verfahren aus Pentafluoro- λ^6 -sulfanylessigsäure **1** hergestellt^[1]. Aus **1** erhielten wir nun durch einfache Reaktionen zwei neue Verbindungen, das Keten **2** sowie **4**, das erste Alkylidenschwefeltetrafluorid mit funktioneller Gruppe.

[*] Prof. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. T. Krügerke, Dr. J. Buschmann, Dr. G. Kleemann, Prof. Dr. P. Luger
Institut für Anorganische und Analytische Chemie und
Institut für Kristallographie der Freien Universität
Fabeckstraße 34–36 bzw. Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

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