

teile getrennt werden kann. Die Bildung des frühen Komplexes in der Gasphase kann auf die starken elektrostatischen Kräfte zwischen dem Kation 1 und dem Aren zurückgeführt werden<sup>[7]</sup>. In einem „dichten“ Gas, z.B. in CH<sub>4</sub> bei 720 Torr, wandelt sich die Energie, die bei der Bildung des Komplexes frei wird, schnell durch Stoße in Wärme um. Die Reaktanten sind dann – wenn nicht physikalisch, so zumindest kinetisch – in einem „elektrostatischen Käfig“ gefangen, der dem Viskositätskäfig in Lösung entspricht<sup>[8]</sup>.

### Experimentelles

Ein Gemisch aus CH<sub>4</sub> (720 Torr), RNO<sub>3</sub> (5–10 Torr) und Aren (0.1–1 Torr) wurde in Gegenwart von O<sub>2</sub> (10 Torr) und SF<sub>6</sub> (5 Torr) in einer 220-Gamma-Zelle (Nuclear Canada Ltd.) mit einer Dosis von  $2 \times 10^3$  Gy bestrahlt. Die Produkte wurden durch Gas-Flüssig-Chromatographie (GLC) und GLC/MS analysiert. Daß die Nitrierung über Ionen verläuft, zeigten neben der CI-massenspektrometrischen Beobachtung der geladenen Zwischenstufen auch folgende Befunde: Es wurden praktisch keine Nitrierungsprodukte gebildet, sobald die Bestrahlung in Gegenwart von Isobutan statt Methan durchgeführt wurde (*t*Bu<sup>+</sup>-Ionen können RNO<sub>3</sub> nicht protonieren); die Ausbeuten gingen in Gegenwart von Molekülen wie NMe<sub>3</sub>, die Ionen abfangen, stark zurück.

Die CID-Experimente wurden mit einem ZAB-2F-Massenspektrometer durchgeführt, dessen Quelle im CI-Modus mit He als Stoßgas arbeitete.

Eingegangen am 4. Mai,  
veränderte Fassung am 29. Juli 1987 [Z 2226]

### CAS-Registry-Nummern:

1 (R=Me): 99573-80-5 / 1 (R=F<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>): 110354-24-0 / 2: 4453-79-6 / 3: 93008-72-1 / 3-H<sup>0</sup>: 110354-25-1 / 4: 110354-27-3 / 4-H<sup>0</sup>: 110354-26-2 / MeNO<sub>3</sub>: 598-58-3 / F<sub>3</sub>CCH<sub>2</sub>NO<sub>3</sub>: 461-38-1 / CH<sub>3</sub><sup>0</sup>: 15135-49-6 / C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>0</sup>: 14936-94-8 / *t*Bu<sup>0</sup>: 14804-25-2 / Diphenylmethan: 101-81-5 / Mesitylen: 108-67-8 / Isodurool: 527-53-7 / Pentamethylbenzol: 700-12-9.

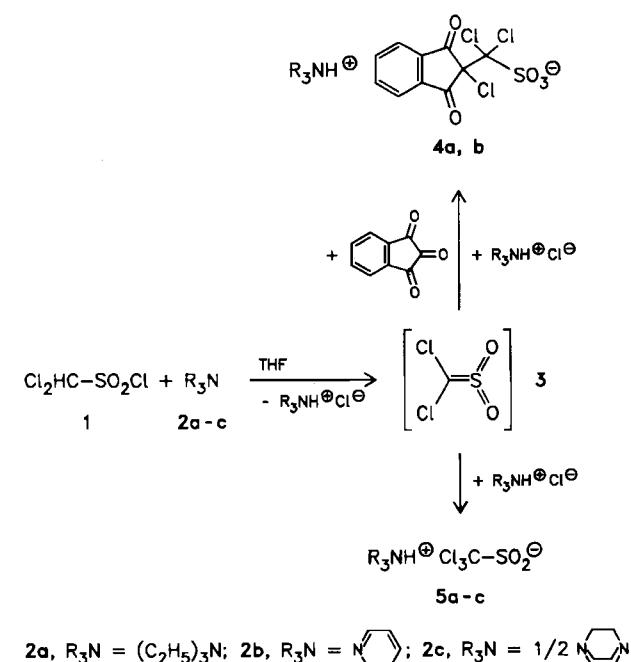
- [1] K. Schofield: *Aromatic Nitration*, University Press, Cambridge 1980, zit. Lit.
- [2] a) M. Attinà, F. Cacace, M. Jañez, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5092; b) M. Attinà, F. Cacace, *ibid.* **108** (1986) 318. Frühere Ergebnisse, die durch Massenspektrometrie bei niedrigem Druck erhalten wurden, beispielsweise die Unfähigkeit von NO<sub>2</sub><sup>0</sup> zur Nitrierung (S. A. Ben Ezra, M. K. Hoffman, M. M. Bursey, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 7501) und anomale Substituenteneffekte (P. Ausloos, S. G. Lias, *Int. J. Chem. Kinet.* **10** (1978) 657), waren kaum mit den Trends in Einklang, die man aus der Chemie in Lösung kannte.
- [3] Die in [2] beschriebenen Bestrahlungsbedingungen und Analysenverfahren wurden deutlich verbessert. Durch eine Verkleinerung der Dosis auf ein Sechstel mit dem Ziel, die Anfangsgeschwindigkeit der Nitrierung zu bestimmen, und durch die Verwendung von SF<sub>6</sub> als Fänger für thermische Elektronen konnten genauere Selektivitätsdaten für aktivierte Moleküle bei deutlich reduzierter Standardabweichung erhalten werden. Die Änderungen, die vor allem die  $k_A/k_{PH_3}$ -Verhältnisse für A=Toluol und Anisol (2.9 bzw. 3.2 in [2b]) betreffen, wirken sich weder signifikant auf das gesamte Selektivitätsmuster noch auf die Folgerungen aus der hier beschriebenen Untersuchung aus.
- [4] Die meisten exothermen Protonenübertragungen zwischen nucleophilen Zentren vom n-Typ in der Gasphase sind stoßkontrolliert: T. Su, M. T. Bowers in M. T. Bowers (Hrsg.): *Gas Phase Ion Chemistry*, Vol. 2, Academic Press, New York 1979, S. 83.
- [5] Neuere Übersicht über Massenspektrometrie und Radiolyse als integriertes Verfahren: F. Cacace in P. Ausloos, S. G. Lias (Hrsg.): *Structure/Reactivity and Thermochemistry of Ions*, Reidel, Dordrecht 1987, S. 467.
- [6] a) MIKE = metastable ion kinetic energy; CID = collision induced dissociation. b) Protoniertes (*p*-Nitrobenzyl)mesitylen 3-H<sup>0</sup> und protoniertes Benzylnitromesitylen 4-H<sup>0</sup>, die aus den Neutralmolekülen unter Methan-CI-Bedingungen erhalten wurden, ergeben verschiedene MIKE- und CID-Spektren. Das Fragment-Ion bei  $m/z$  133 (Abspaltung von PhNO<sub>2</sub>) tritt nur in den MIKE- und CID-Spektren von 3-H<sup>0</sup> auf, das bei  $m/z$  178 (Abspaltung von PhH) ist nur in den Spektren von 4-H<sup>0</sup> signifikant vorhanden. Ebensee beobachtet man  $m/z$  119 und 241 nur in den Spektren von 3-H<sup>0</sup> sowie  $m/z$  160 und 226 nur in denen von 4-H<sup>0</sup>. Diese auffälligen Unterschiede zeigen, daß sich 3-H<sup>0</sup> nicht in 4-H<sup>0</sup> umlagert, obwohl die Bedingungen [stark exothermer Verlauf der Protonierung, hohe Temperatur (180°C), niedriger Druck (0.5 Torr), große Zeitspanne bis zur Strukturbestimmung ( $10^{-5}$  s)] diese intramolekulare Isomerisierung stark begünstigen.

- [7] Elektrostatische Ion-Molekül-Komplexe sind 10 kcal mol<sup>-1</sup> und mehr stabiler als ihre Komponenten: a) D. K. Sen Sharma, P. Kebarle, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 19; b) P. Politzer, K. Jaysuriya, P. Sjoberg, P. R. Laurence, *ibid.* **107** (1985) 1174; c) W. Bäther, H.-F. Grützmacher, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **64** (1985) 193.
- [8] Ein Inertgas bei genügend hohem Druck, z.B. CH<sub>4</sub> bei 720 Torr, als Reaktionsumgebung ist wesentlich für aussagekräftige Vergleiche mit der Kinetik in kondensierter Phase. Bei den niedrigen Drücken, die für massenspektrometrische Untersuchungen typisch sind, ermöglicht es die Energie, die bei der Bildung des Ion-Molekül-Komplexes frei wird [7] und nicht durch Stoße als Wärme abgeführt werden kann, häufig den Reaktanten, die Barriere für die Produktbildung zu überwinden. Dies erklärt das scheinbare Fehlen einer Aktivierungsenergie und den negativen Temperaturkoeffizienten bei vielen exothermen Ion-Molekül-Reaktionen unter reduziertem Druck.

### Sulfene lassen sich umpolen\*\*

Von Rudolf Allmann, Wolfgang Hanefeld\*, Magda Krestel und Bernd Spangenberg

Sulfene sind sehr reaktive Zwischenprodukte, die in der Regel aus Sulfonsäurechloriden wie 1, die ein  $\alpha$ -Wasserstoffatom enthalten, und Basen erzeugt und *in situ* abgefangen werden. Stabile Sulfene sind unbekannt<sup>[1]</sup>. Wir berichten über den ersten direkten Nachweis einer Sulfenumpolung, die einen nucleophilen Angriff am Sulfen-C-Atom ermöglicht.



Bei Arbeiten zur Herstellung neuer  $\beta$ -Sultone<sup>[2]</sup> konnten wir 3 in einer typischen Sulfenreaktion mit Indantrion zu 4 abfangen<sup>[3]</sup>. Das intermediäre Dichlorsulfen 3 reagiert dabei in der für Sulfene typischen Weise als 1,2-Dipol (siehe 3A) mit einem nucleophilen Kohlenstoffatom.

Wird die Reaktion unter gleichen Bedingungen ohne Indantrion durchgeführt<sup>[4]</sup>, entsteht überraschenderweise fast

[\*] Prof. Dr. W. Hanefeld, Dr. B. Spangenberg  
Pharmazeutisch-chemisches Institut der Universität  
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg  
Prof. Dr. R. Allmann, M. Krestel  
Fachbereich Geowissenschaften der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

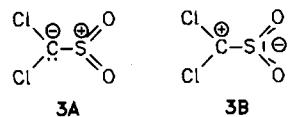
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.

quantitativ das Salz **5** mit Trichlormethansulfonat-Ion; dieser Befund konnte durch Röntgenstrukturanalyse von **5c** bestätigt werden<sup>[5]</sup>. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß auch **5a** und **5b** das Trichlormethansulfonat-Ion enthalten (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **4** und **5**. IR: **4a**, **4b** (KBr), **5a** (NaCl-Platten), **5b**, **5c** (KBr),  $\bar{\nu}$  [cm<sup>-1</sup>]; <sup>13</sup>C-NMR (25 MHz, CDCl<sub>3</sub>), **5a**, **5b**: Solvens als Standard, **5c**: in D<sub>2</sub>O, Dioxan ext.).

Verb.	<b>4</b> : IR (SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	<sup>13</sup> C-NMR δ-Werte
	<b>5</b> : IR (SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> )	
<b>4a</b>	1278, 1256, 1216, 1055	
<b>4b</b>	1282, 1255, 1214, 1190, 1050	
<b>5a</b>	1125, 1023	114.89
<b>5b</b>	1118, 1012, 997	113.83
<b>5c</b>	1098, 1005, 966	113.50

Die hier vorgestellte, von J. F. King et al. als „abnormal addition“ bezeichnete Reaktion wurde für Sulfene mehrfach postuliert<sup>[6,7]</sup>, konnte jedoch nie schlüssig nachgewiesen werden<sup>[7,8]</sup>. Besonders die seit 1923 bekannte Reaktion von Camphersulfonsäurechloriden mit Triethylamin<sup>[9]</sup> zu alkylsubstituierten  $\alpha$ -Chlorsulfinen (!) benötigt zur Reaktionsbeschreibung ein „umgepoltes“ Sulfen<sup>[10]</sup>.



Der Nachweis, daß Dichlorsulfene als „normale“ Form **3A** und als „umgepolte“ Form **3B** reagieren kann, untermauert nun nach 64 Jahren die Vermutung, daß das erste Sulfin über ein intermediäres Sulfen erhalten wurde<sup>[9]</sup>. Die Schwäche der damaligen Reaktionsdeutung – das Formulieren einer untypischen Sulfenreaktion – entfällt.

Eingegangen am 4. Juni,  
veränderte Fassung am 7. Juli 1987 [Z 228 I]

- [1] B. G. Lenz, B. Zwanenburg in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band E 11*, Thieme, Stuttgart 1985, S. 1326.
- [2] W. Hanefeld, D. Kluck, *Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.)* 315 (1982) 57.
- [3] B. Spangenberg, *Dissertation*, Universität Marburg 1987.
- [4] Arbeitsvorschrift: Zu 1.83 g (10 mmol) Dichlormethansulfonsäurechlorid **1** (Synthese von **5c**: 20 mmol) in 10 mL THF werden unter Stickstoff bei 0°C langsam 10 mmol der Basen **2** gegeben (**2a**: 1.0 g; **2b**: 0.79 g; **2c**: 1.12 g). **5a** scheidet sich als gelbes Öl ab und wird über Kieselgel 60 (THF/CHCl<sub>3</sub> 1 : 1) gereinigt; Ausbeute 81%, Fp = 6°C. **5b** fällt als farbloser Feststoff aus und wird aus THF umkristallisiert; Ausbeute 95%, Fp = 109–112°C (Zers.). **5c** fällt als farbloser Feststoff aus und wird aus Wasser umkristallisiert; Ausbeute 63%, Fp = 145–147°C.
- [5] Zur Struktur von **5c** im Kristall:  $P_2/m$ ,  $a = 18.079(1)$ ,  $b = 10.773(2)$ ,  $c = 9.809(5)$  Å,  $\alpha = 92.57(1)$ °,  $\rho_{\text{ber}} = 1.4136$  g cm<sup>-3</sup>,  $Z = 4$ , 2729 Reflexe,  $R = 0.088$ ,  $R_{\text{w}} = 0.098$ . Ausgewählte Strukturdaten: S-O 1.46(9) und 1.54(4), S-C 1.91, C-CI 1.75(3), 1.76(1), 1.79(1) Å; OSO 106.3(0.4)°. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52574, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.
- [6] G. Opitz, *Angew. Chem.* 79 (1967) 161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 6 (1967) 107.
- [7] J. F. King, R. P. Beatson, J. M. Buchshriber, *Can. J. Chem.* 55 (1977) 2323, zit. Lit.
- [8] T. Kempe, T. Norin, *Acta Chem. Scand. B* 28 (1974) 609. Diese Autoren vermuteten, daß bei der Umsetzung von **1** mit Triethylamin ein Trichlormethansulfonat entsteht, konnten dies jedoch nicht schlüssig nachweisen. Außerdem war damals die Bildung des Dichlorsulfens aus **1** experimentell noch nicht abgesichert.
- [9] E. Wedekind, D. Schenk, R. Stüsser, *Ber. Disch. Chem. Ges.* 56 (1923) 633.
- [10] J. F. King, T. Durst, *Tetrahedron Lett.* 1963, 585, zit. Lit.

## Hochdrucksynthese und Kristallstruktur von Neodym(III)-oxidperoxid, Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>)\*\*

Von Klaus-Jürgen Range\*, Maximilian Stadler, Franz Rau und Ulrich Klement

Professor Rudolf Hoppe zum 65. Geburtstag gewidmet

Obwohl der Gang der aus spektroskopischen Daten bestimmten vierten Ionisierungsenergien  $I_4$ <sup>[1a,b]</sup> in der Lanthanoidenreihe sowie die Standardelektrodenpotentiale für den Übergang Ln<sup>III</sup>-Ln<sup>IV</sup><sup>[1c]</sup> die Existenz von Neodym(IV)-oxiden zumindest bei Abwesenheit von Wasser möglich erscheinen lassen, blieben alle Versuche zur Darstellung binärer Neodym-Sauerstoff-Verbindungen mit O : Nd > 1.5 : 1 bisher erfolglos<sup>[2]</sup>. Das stabile Oxid Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wird weder durch atomaren Sauerstoff<sup>[3]</sup> noch durch NaBrO<sub>4</sub> oder XeF<sub>2</sub><sup>[4]</sup> weiter oxidiert. Dagegen ist die Stabilisierung von Nd<sup>IV</sup> durch partiellen Einbau in Perowskit-Wirtsgitter wie BaCeO<sub>3</sub>, BaPrO<sub>3</sub>, BaThO<sub>3</sub> und BaZrO<sub>3</sub> möglich<sup>[5]</sup>. Bei (bisher erfolglosen) Versuchen zur Darstellung von reinem BaNdO<sub>3</sub> erhielten wir nun eine Verbindung der Bruttozusammensetzung NdO<sub>2</sub>, die aber nach dem Ergebnis der Strukturanalyse kein Neodym(IV)-dioxid, sondern ein Neodym(III)-oxidperoxid ist.

Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BaO<sub>2</sub>-Gemische reagieren unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen lediglich unvollständig zu Ba<sub>2</sub>Nd<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Die Bildung von Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) wurde zuerst bei der Umsetzung von Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/BaO<sub>2</sub>-Gemischen, denen KF als Flußmittel zugesetzt war, beobachtet. Nach der Reaktion bei 40 kbar und 1500°C (30 min, modifizierte Belt-Apparatur<sup>[6]</sup>, Pt-Tiegel) fand es sich in einer teils weißen, teils schmutzig-violetten Matrix in Form hellblauer Kristallchen, allerdings nur in sehr geringer Ausbeute. Diese konnte auch durch weitgehende Variation der Versuchsbedingungen nicht wesentlich gesteigert werden. Nachdem in der weißen Matrix röntgenographisch BaF<sub>2</sub> nachgewiesen werden konnte, wurde rasch klar, daß nicht das relativ reaktionsträge BaO<sub>2</sub>, sondern ein aus diesem durch Reaktion mit KF in der Schmelze entstandenes sauerstoffreiches Kaliumoxid der eigentliche Sauerstofflieferant bei der Bildung von Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) war. In Verfolgung dieses Gedankens gelang dann die vollständige Oxidation von Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Umsetzung mit KO<sub>2</sub> bei 40 kbar und 1500°C (30 min, daran anschließend langsames Abkühlen auf 1000°C). Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>), das durch Behandeln mit Wasser leicht aus dem Reaktionsprodukt isoliert werden kann, bildet pleochroitische Kristalle, die je nach Lichteinfallsrichtung hellblau oder violett-rosa erscheinen. Die Bruttozusammensetzung NdO<sub>2</sub> wurde durch EDX (EDX = Energy Dispersive X-Ray Analysis) (keine Kationen außer Nd vorhanden) und chemische Analyse (Nd: gef. 81.5%, ber. 81.8%) bestätigt. Bemerkenswert ist die Beständigkeit von Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) gegenüber Wasser und Luft. Die Verbindung geht beim Erhitzen auf 420°C (O<sub>2</sub>- oder Ar-Atmosphäre, 10°C/min) unter Sauerstoffabspaltung in Nd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (kubische C-Form) über. 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> greift Nd<sub>2</sub>O<sub>2</sub>(O<sub>2</sub>) sehr langsam unter Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> an.

Im Kristall<sup>[7]</sup> liegen O<sup>2-</sup>-Ionen und (O<sub>2</sub>)<sup>2-</sup>-Ionen (O-O-Abstand in O<sub>2</sub><sup>2-</sup>: 1.474(4) Å) nebeneinander vor. Jedes Neodym-Ion ist von vier oxidischen (O<sub>2</sub>) und vier peroxidischen (O<sub>1</sub>) Sauerstoffatomen koordiniert (Abb. 1a), wobei die Peroxidgruppen nahezu „side-on“-Position einnehmen (Abstände Nd-O: 2.485(3), 2.649(3) Å) und gleichzeitig als Brückenligand zu anderen Neodym-Ionen fungieren

[\*] Prof. Dr. K.-J. Range, Dr. M. Stadler, F. Rau, Dr. U. Klement  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

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