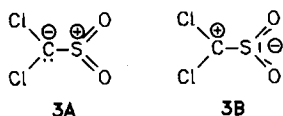


quantitativ das Salz **5** mit Trichlormethansulfonat-Ion; dieser Befund konnte durch Röntgenstrukturanalyse von **5c** bestätigt werden^[5]. Die spektroskopischen Daten zeigen, daß auch **5a** und **5b** das Trichlormethansulfonat-Ion enthalten (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte spektroskopische Daten von **4** und **5**. IR: **4a**, **4b** (KBr), **5a** (NaCl-Platten), **5b**, **5c** (KBr), $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹]; ¹³C-NMR (25 MHz, CDCl₃, **5a**, **5b**: Solvens als Standard, **5c**: in D₂O, Dioxan ext.).

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

Die hier vorgestellte, von J. F. King et al. als „abnormal addition“ bezeichnete Reaktion wurde für Sulfene mehrfach postuliert^[6,7], konnte jedoch nie schlüssig nachgewiesen werden^[7,8]. Besonders die seit 1923 bekannte Reaktion von Camphersulfonsäurechloriden mit Triethylamin^[9] zu alkylsubstituierten α-Chlorsulfinen (**1**) benötigt zur Reaktionsbeschreibung ein „umgepoltes“ Sulfen^[10].



Der Nachweis, daß Dichlorsulfen 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^[9]. Die Schwäche der damaligen Reaktionsdeutung – das Formulieren einer untypischen Sulfenreaktion – entfällt.

Eingegangen am 4. Juni,
veränderte Fassung am 7. Juli 1987 [Z 2281]

- [1] B. G. Lenz, B. Zwanenburg in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie, Band E/1*, 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/CHCl₃, 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: $P2_1/m$, $a = 18.079(1)$, $b = 10.773(2)$, $c = 9.809(5)$ Å, $\alpha = 92.57(1)^\circ$, $\rho_{\text{ber}} = 1.4136$ g cm⁻³, $Z = 4$, 2729 Reflexe, $R = 0.088$, $R_w = 0.098$. Ausgewählte Strukturdaten: S–O 1.46(9) und 1.54(4), S–C 1.91, C–Cl 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. Buchshrieber, *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. Dtsch. Chem. Ges.* **56** (1923) 633.
- [10] J. F. King, T. Durst, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 585, zit. Lit.

Hochdrucksynthese und Kristallstruktur von Neodym(III)-oxidperoxid, Nd₂O₂(O₂)**

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 $I_4^{[1a,b]}$ in der Lanthanoidenreihe sowie die Standardelektrodenpotentiale für den Übergang Ln^{III}-Ln^{IV}^[1c] 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^[2]. Das stabile Oxid Nd₂O₃ wird weder durch atomaren Sauerstoff^[3] noch durch NaBrO₄ oder XeF₂^[4] weiter oxidiert. Dagegen ist die Stabilisierung von Nd^{IV} durch partiellen Einbau in Perowskit-Wirtsgitter wie BaCeO₃, BaPrO₃, BaThO₃ und BaZrO₃ möglich^[5]. Bei (bisher erfolglosen) Versuchen zur Darstellung von reinem BaNdO₃ erhielten wir nun eine Verbindung der Bruttozusammensetzung NdO₂, die aber nach dem Ergebnis der Strukturanalyse kein Neodym(IV)-dioxid, sondern ein Neodym(III)-oxidperoxid ist.

Nd₂O₃/BaO₂-Gemische reagieren unter Hochdruck-Hochtemperatur-Bedingungen lediglich unvollständig zu Ba₂Nd₂O₅. Die Bildung von Nd₂O₂(O₂) wurde zuerst bei der Umsetzung von Nd₂O₃/BaO₂-Gemischen, denen KF als Flußmittel zugesetzt war, beobachtet. Nach der Reaktion bei 40 kbar und 1500°C (30 min, modifizierte Belt-Apparatur^[6], Pt-Tiegel) fand es sich in einer teils weißen, teils schmutzig-violetten Matrix in Form hellblauer Kriställchen, allerdings nur in sehr geringer Ausbeute. Diese konnte auch durch weitgehende Variation der Versuchsbedingungen nicht wesentlich gesteigert werden. Nachdem in der weißen Matrix röntgenographisch BaF₂ nachgewiesen werden konnte, wurde rasch klar, daß nicht das relativ reaktionsträge BaO₂, sondern ein aus diesem durch Reaktion mit KF in der Schmelze entstandenes sauerstoffreiches Kaliumoxid der eigentliche Sauerstofflieferant bei der Bildung von Nd₂O₂(O₂) war. In Verfolgung dieses Gedankens gelang dann die vollständige Oxidation von Nd₂O₃ durch Umsetzung mit KO₂ bei 40 kbar und 1500°C (30 min, daran anschließend langsames Abkühlen auf 1000°C). Nd₂O₂(O₂), das durch Behandeln mit Wasser leicht aus dem Reaktionsprodukt isoliert werden kann, bildet pleochroitische Kristalle, die je nach Lichteinfallrichtung hellblau oder violett-rosa erscheinen. Die Bruttozusammensetzung NdO₂ 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 Nd₂O₂(O₂) gegenüber Wasser und Luft. Die Verbindung geht beim Erhitzen auf 420°C (O₂- oder Ar-Atmosphäre, 10°C/min) unter Sauerstoffabspaltung in Nd₂O₃ (kubische C-Form) über. 2 N H₂SO₄ greift Nd₂O₂(O₂) sehr langsam unter Bildung von H₂O₂ an.

Im Kristall^[7] liegen O²⁻-Ionen und (O₂)²⁻-Ionen (O–O-Abstand in O₂²⁻: 1.474(4) Å) nebeneinander vor. Jedes Neodym-Ion ist von vier oxidischen (O₂) und vier peroxidischen (O₁) 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.

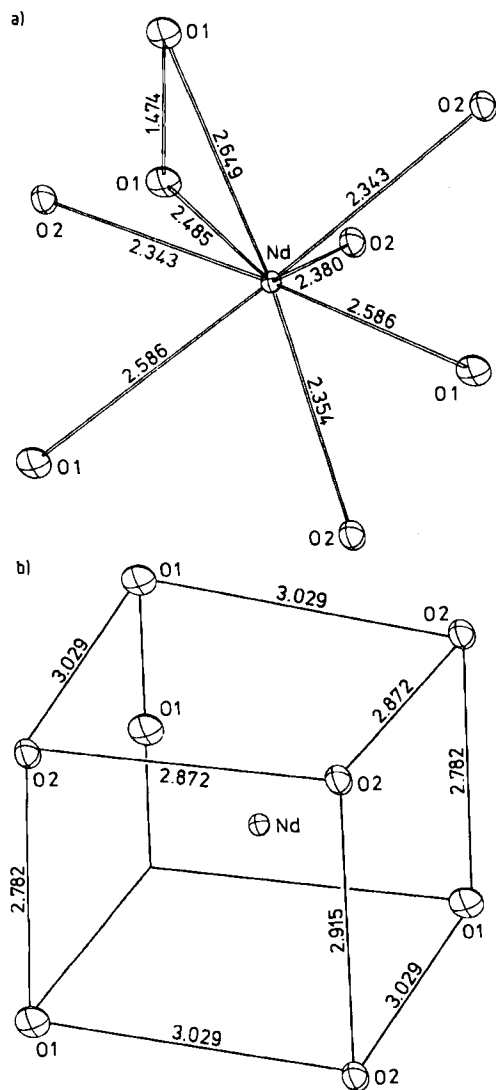


Abb. 1. Ausschnitte aus der Kristallstruktur von $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{O}_2)$. a) Umgebung von Nd (Bindungslängen in Å); b) annähernd würfelförmige Anordnung von O1 und O2. Mit O1 sind die peroxidischen, mit O2 die oxidischen O-Atome bezeichnet.

(Nd-O: $2 \times 2.586(2)$ Å). Die Abstände $\text{Nd}^{3+} \cdots \text{O}^{2-}$ sind signifikant kürzer ($2 \times 2.343(1)$, $2.354(2)$, $2.380(3)$ Å).

Abbildung 1b verdeutlicht eine kristallchemische Besonderheit der Struktur: Sieben der acht Sauerstoff-Nachbarn eines Neodym-Ions sind an den Ecken eines nahezu regulären Würfels angeordnet, lediglich der achte Ligand ist (unter Bildung des O_2^{2-} -Ions) in Richtung einer Würfelkante von der Ecke weg verschoben. Die enge Beziehung zur Fluoritstruktur, die für ein hypothetisches Neodym(IV)-dioxid zu erwarten ist, wird unmittelbar deutlich. Das für letzteres aus den Ionenradien für Ce^{4+} und Pr^{4+} [8] extrapolierte reduzierte Volumen ist um etwa 9.7% geringer als das von $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{O}_2)$. Eine Umwandlung von $\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{O}_2)$ in NdO_2 unter noch höheren Drücken als den hier angewendeten erscheint also möglich.

Eingegangen am 12. Juni 1987 [Z 2294]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

$\text{Nd}_2\text{O}_2(\text{O}_2)$: 12164-76-0 / Nd_2O_3 : 1313-97-9 / KO_2 : 12030-88-5.

[1] a) J. Sugar, J. Reader, *J. Chem. Phys.* 59 (1973) 2083; b) K. L. van der Sluis, L. J. Nugent, *ibid.* 60 (1974) 1927; c) L. J. Nugent, *Int. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. Two* 7 (1975) 195.

- [2] D. A. Johnson, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 20 (1977) 1.
[3] D. M. Gruen, W. C. Koehler, J. J. Katz, *J. Am. Chem. Soc.* 73 (1951) 1475.
[4] R. B. Nikodem, *Dissertation*, Virginia Polytechnic Institute 1969; *Diss.-Abstr. Int. B30* (1969) 2590.
[5] a) A. J. Jacobsen, B. C. Tofield, B. E. F. Fender, *Proc. Rare Earth Res. Conf. 10th*, Carefree, AZ (USA) 1973, Vol. 1, S. 194; b) G. Brauer, H. Kristen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 456 (1979) 41.
[6] K.-J. Range, R. Leeb, *Z. Naturforsch. B30* (1975) 889.
[7] Kristallstrukturdaten: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073$ Å, Graphitmonochromator, $T = 23^\circ\text{C}$; monoklin, Raumgruppe $C2/m$, $a = 6.6495(7)$, $b = 4.0173(3)$, $c = 6.5174(9)$ Å, $\beta = 98.11(1)^\circ$, $V = 172.36$ Å³, $\rho_{\text{ber}} = 6.79$ g cm⁻³, $Z = 2$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 297.5$ cm⁻¹, 1785 gemessene Intensitäten, 1711 „beobachtet“ mit $I > 2\sigma(I)$, davon 1027 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.015$), ω -2 θ -Scan, $\Delta\omega = 1.5 + 0.4 \tan\theta$, $(\sin\theta/\lambda)_{\text{max}} = 1.22$, $-16 \leq h \leq +16$, $-2 \leq k \leq +9$, $-1 \leq l \leq +15$. Empirische Absorptionskorrektur über ψ -Scans ausgewählter Reflexe. Schweratommethode, anisotrope Verfeinerung aller Atome (Programmsystem SDP 3.0), $R = 0.033$, $R_w = 0.045$ (einschließlich unbeobachteter Reflexe), $S = 1.86$, 19 Parameter, $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.7$ e/Å³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52565, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[8] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* 32 (1976) 751.

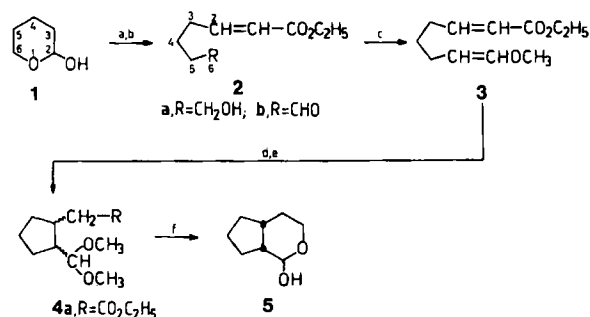
Ein neuer Weg zu Cyclopentan-Derivaten: Eine Radikalkettenreaktion**

Von Klaus Weinges* und Wolfgang Sipos

Professor Hermann Schildknecht zum 65. Geburtstag
gewidmet

Diene, deren Doppelbindungen sich wegen Substituenten-Einflüssen in der Reaktivität unterscheiden, können bei der Solvomercurierung und anschließenden Reduktion mit komplexen Bor- oder Zinnhydriden in einer Radikalkettenreaktion eine intramolekulare Cyclisierung eingehen^[1-3]. Wir fanden jetzt, daß bei der Umsetzung von 8-Methoxy-2,7-octadiensäureethylester **3** mit Quecksilberacetat in Gegenwart von Calciumoxid und Methanol sowie anschließender Reduktion mit NaBH_4 in 90% Ausbeute ein Gemisch der Cyclopentan-Derivate *cis*-**4a** und *trans*-**4a** im Verhältnis 8:2 entsteht (Schema 1).

Als Ausgangsverbindung zur Herstellung von **3** verwendeten wir käufliches 2-Hydroxytetrahydropyran **1**, das als



Schema 1. a) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}-\text{CO}_2\text{C}_2\text{H}_5$ in DMF, 90°C , 12 h. – 65% **2a**. b) $\text{pyH}^+\text{ClCrO}_5$ in CH_2Cl_2 , Raumtemperatur, 2 h. – 95% **2b**. c) $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}-\text{CH}_2\text{OCH}_3]\text{Cl}$ mit $t\text{BuOK}$ in THF zur Lösung von **2b** in THF tropfen, Rückfluß, 1 h. – 68% **3**. d) $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ und CaO in MeOH, Raumtemperatur, 2 h. – NaBH_4 , 0°C , 5 min. – 90% **4a**. e) LiAlH_4 in THF, Rückfluß, 1 h. – 72% **4b**. f) 2N HCl , mit Ether ausschütteln. – 70% **5**.

[*] Prof. Dr. K. Weinges, Dipl.-Chem. W. Sipos
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Land Baden-Württemberg (Forschungsschwerpunkt Nr. 35) gefördert.