

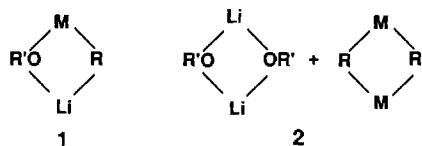
- [1] H. Hotop, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1975**, *4*, 539.  
[2] a) W. E. Spicer, A. H. Sommer, J. G. White, *Phys. Rev.* **1959**, *115*, 57; b) J. Knecht, R. Fischer, H. Overhof, F. Hensel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 905; c) R. J. Batchelor, T. Birchall, R. C. Burns, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2009.  
[3] a) W. E. Spicer, *Phys. Rev.* **1962**, *125*, 1297; b) F. Wooten, G. A. Condor, *Phys. Rev.* **1963**, *131*, 657; c) C. Norris, L. Wallden, *Phys. Status Solidi Sect. A* **1970**, *2*, 381.  
[4] J. Robertson, *Phys. Rev. Sect. B* **1983**, *27*, 6322.  
[5] G. Steinleitner, W. Freyland, *Phys. Lett. Sect. A* **1975**, *55*, 163.  
[6] R. Dupree, D. J. Kirby, W. W. Warren, *Phys. Rev. Sect. B* **1985**, *31*, 5597.  
[7] W. Klemm, G. Kienast, J. Verma, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *310*, 143.  
[8] G. A. Tinelli, D. F. Holcomb, *J. Solid State Chem.* **1978**, *25*, 157.  
[9] Röntgenstrukturanalyse von  $\text{Cs}_3\text{AuO}$ : Raumgruppe  $P6_3/mmc$ ;  $a = 7.830(2)$ ,  $c = 7.059(10)$  Å;  $Z = 2$ ;  $\rho(\text{ber.}) = 5.418 \text{ g cm}^{-3}$ ; Cs in 6 h ( $x = 0.1598(1)$ ), Au in 2 d, O in 2 a;  $R = 0.044$ ; 346 beobachtete Reflexe,  $F(000) = 504$ ; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer,  $\omega$ -Scan,  $2\theta$ -Bereich von  $3.0^\circ$  bis  $34.94^\circ$ ,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57248, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
[10] G. N. Tishchenko, *Tr. Inst. Kristallogr. Akad. Nauk. SSSR* **1955**, *11*, 93.  
[11] A. Helms, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1939**, *242*, 33.  
[12] C. Feldmann, A. Redeker, J. Hormes, M. Jansen, unveröffentlicht.  
[13] G. Krüss, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1887**, *238*, 43.  
[14] Anmerkung der Redaktion: Nach Einreichung dieser Zuschrift erschien eine Arbeit über  $\text{Ca}_3\text{AuN}$ , für das ebenfalls  $\text{Au}^{+}$ -Zentren formuliert werden: J. Jäger, D. Stahl, P. C. Schmidt, R. Kniep, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 738; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 709.

## Die erste Kristallstruktur einer Organonatrium-Lithiumalkoxid-Verbindung – Modell einer Superbase\*\*

Von Sjoerd Harder und Andrew Streitwieser\*

Mischungen aus Organolithiumverbindungen und Alkalimetallalkoxiden  $\text{RM}$  ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) wie  $\text{BuLi}/\text{KOtBu}$  sind als „Superbasen“ bekannt und werden in der modernen präparativen Organischen Chemie viel eingesetzt<sup>[1]</sup>. Obwohl diese Superbasensysteme seit fast drei Jahrzehnten ein Thema der chemischen Forschung sind, wird ihre molekulare Struktur immer noch kontrovers diskutiert. Eine vor kurzem erschienene Übersicht befaßt sich mit dieser Frage<sup>[2]</sup>. Allgemein wird angenommen, daß die hohe Reaktivität der  $\text{RLi}/\text{R}'\text{OM}$  Mischungen ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) durch Metallaustausch unter Bildung von  $\text{RM}/\text{R}'\text{OLi}$ -Spezies bedingt ist. Die günstigere elektrostatische Wechselwirkung zwischen den kleinen und harten Li- und O-Ionen sollte hierfür wesentlich sein<sup>[3]</sup>.

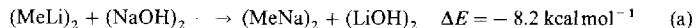
Die Organoalkalimetall-Spezies sind im festem Zustand und auch in Lösung häufig zu größeren Aggregaten zusammengelagert<sup>[4]</sup>. Demzufolge könnte die Superbasenmischung sowohl gemischte Aggregate (**1**) als auch getrennte Aggregate (**2**) aus RM- und R'OLi-Monomeren enthalten.



[\*] Prof. Dr. A. Streitwieser, Dr. S. Harder  
Department of Chemistry, University of California  
Berkeley, CA 94720 (USA)  
Telefax: Int. + 510/642-8369

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE87-21134) gefördert. S. H. dankt der niederländischen NWO für ein Forschungsstipendium.

Die Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen an zweikernigen Li/Na-Systemen<sup>[5]</sup> belegen die Bedeutung der Li-O-Bindungsbildung für die Metallaustauschreaktion [Gl. (a)]. Die



Zahl der O-Li-Bindungen wird bei dieser Reaktion maximiert. Die Energiedifferenz zwischen MeNa- und LiOH-Dimeren einerseits und dem gemischten Aggregat andererseits ist jedoch nur klein [Gl. (b)]. Dieses Ergebnis läßt

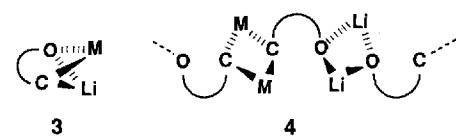


Gleichgewichte zwischen **1** und **2** oder zumindest die Existenz von kurzlebigen gemischten Aggregaten vermuten.

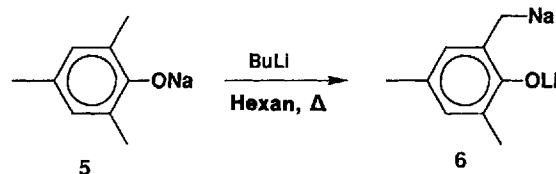
Wegen der extremen Reaktivität dieser Superbasen-Metallierungsreagentien sind bisher kaum Kenntnisse über ihre molekulare Struktur vorhanden. Der einzige Bericht über die Struktur derartiger Verbindungen basiert auf NMR-Studien an dem Modellsystem Caesiumtriphenylmethan/Lithium-(3-ethyl-3-heptoxid)<sup>[3]</sup>. Die Autoren konnten bei ihren Messungen keine gemischten Aggregate nachweisen.

Alle Anstrengungen, Kristalle von Superbasenmischungen für röntgenstrukturanalytische Untersuchungen zu erhalten, sind bisher erfolglos gewesen. Das Mischen einer Reihe von Organolithiumverbindungen mit Natrium- oder Kaliumalkoxiden in Lösung führt zu mikrokristallinen Niederschlägen der reinen Organonatrium- bzw. -kaliumverbindungen<sup>[6]</sup>. Diese Beobachtung schließt jedoch ein Vorliegen gemischter Aggregate in Lösung nicht aus, da mit den Natrium- oder Kaliumverbindungen nur die am schwersten löslichen Spezies ausfallen.

Um Kenntnisse über die strukturellen Eigenschaften von  $\text{RM}/\text{R}'\text{OLi}$ -Mischungen ( $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ ) zu erhalten, könnten auch Verbindungen, die beide Funktionalitäten ( $\text{C}-\text{M}$  und  $\text{O}-\text{Li}$ ) in einem Molekül vereinigen, synthetisiert, kristallisiert und röntgenstrukturanalytisch untersucht werden. Hierbei wird das eigentliche Problem zwar umgangen, aber zumindest werden Informationen über Bindungs- und Koordinationsverhältnisse in gemischten Aggregaten zugänglich. Bei diesen Aggregaten sind z.B. Strukturen denkbar, in denen Li und M doppelt verbrückend zwischen den anionischen Zentren liegen (**3**) (ein bei Dilithiumverbindungen anzutreffender Strukturtyp<sup>[4a]</sup>), oder es können polymere Anordnungen vorliegen, in denen definierte C-M- und O-Li-Wechselwirkungen erkennbar sind (**4**).



Eine Verbindung mit beiden Funktionalitäten ( $\text{C}-\text{Na}$  und  $\text{O}-\text{Li}$ ) konnte durch Umsetzung von Natrium-2,4,6-trimethylphenoxid **5** mit Butyllithium in Hexan erhalten werden: Lithium(4,6-dimethyl-2-natriomethyl-phenoxid) **6**<sup>[7]</sup>. Die



Kristallstrukturanalyse<sup>[8]</sup> von **6**·tmeda (= Tetramethyl-ethylenediamin) enthüllt das Vorliegen eines tetrameren Aggregates mit ungefährer, nichtkristallographischer  $S_4$ -Symmetrie (Abb. 1).

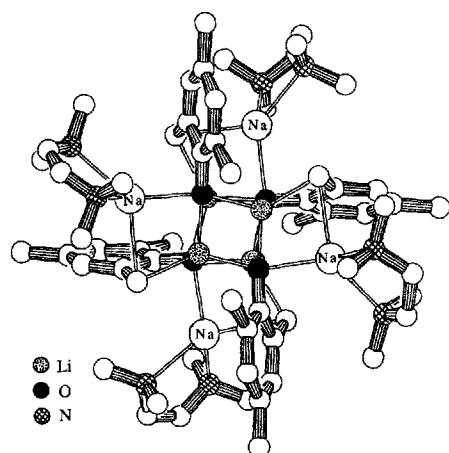


Abb. 1. Struktur von **6** · tmeda im Kristall (ohne H-Atome). Das tetramere Aggregat hat ungefähr  $S_4$ -Symmetrie. Gemittelte Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und -winkel [ $^\circ$ ]: C-Li 2.17(2), O-Li 1.97(2), C-Na 2.671(9), O-Na 2.410(6), N-Na 2.496(9); Li-O-Li 82.0(7), O-Li-O 97.4(8), N-Na-N 72.6(3).

Das Kernstück der Struktur ist ein verzerrter Würfel, dessen Kanten aus Li-O-Bindungen gebildet werden. Acht der Li-O-Bindungen weisen Längen zwischen 1.97(2) und 2.06(2) Å auf, während die vier restlichen (mit den C<sub>ArII</sub>-O-Bindungen nahezu kollinearen) Kanten deutlich kürzer sind (1.88(2)–1.91(2) Å). Die C-O-Li-Winkel liegen für diese Bindungen zwischen 165.1(7) und 171.3(7)°. Die Li-O-Abstände entsprechen in ihrer Größe denen im tetrameren Li-Alkoxid O-Lithio-N-methylpseudoephedrin (1.87–1.99 Å)<sup>[19]</sup> oder in einem tetrameren Lithiumesterenolat (1.90–2.04 Å)<sup>[10]</sup>.

Jede der Li-Brücken zwischen den anionischen Kohlenstoff- und Sauerstoffzentren ist Teil eines nichtplanaren Li-C-C-C-O-Fünfringes. Diese Art von Benzyl-Li-Wechselwirkung ist neuartig, üblicherweise finden sich in Alkalimetallbenzylverbindungen Bindungsverhältnisse, in denen das Metallatom annähernd senkrecht zur Ebene eines planar umgebenen  $\alpha$ -Benzylkohlenstoffatoms gebunden ist. Die C-Li-Abstände liegen zwischen 2.14(2) und 2.21(2) Å und sind etwas kürzer als in den Festkörperstrukturen von Benzyllithium-Basenaddukten (2.189(8)-2.229(8) Å)<sup>[11]</sup>.

Die Na-Atome sind senkrecht zu den Phenyl-Benzylkohlenstoff-Ebenen mit einem mittleren Abstand von  $2.671(9)$  Å koordiniert. Dieser Wert ähnelt dem mittleren Na-CH<sub>2</sub>-Abstand von  $2.68$  Å im tetrameren Benzylnatrium · tmeda<sup>[12]</sup>. Die kurzen Na-Ringatom-Abstände sind in Abbildung 2 eingetragen. Der Na-O-Abstand ( $3.75$  Å) ist auffällig lang.

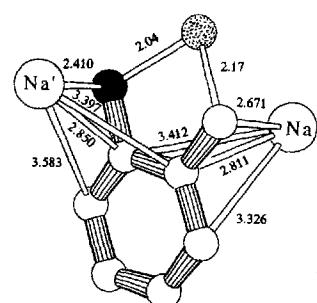
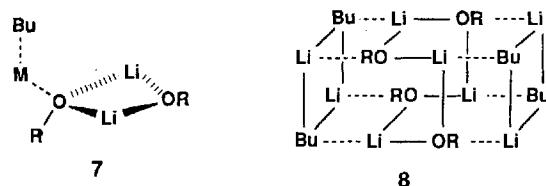


Abb. 2. Metallkoordination an den Arylring von **6** mit gemittelten Bindungs-längen [Å].

es findet sich jedoch ein erheblich kürzerer Abstand zwischen dem Na-Atom und einem anderen O-Atom des Li-O-Würfels (2.410(6) Å). Die Na-O-Abstände im dimeren Natrium(2,4,6-tris(trifluormethyl)phenoxid) betragen hingegen nur 2.231–2.313 Å<sup>[13]</sup>. Die Koordinationssphäre der Natriumatome wird in **6** durch Chelatisierung mit tmeda komplettiert. Die Na-N-Abstände liegen im üblichen Bereich von 2.445(8)–2.528(9) Å.

Die Koordinationsphäre der Sauerstoffatome weicht von der üblichen trigonalen (in LiOR-Dimeren) oder tetraedrischen Koordination (in LiOR-Tetrameren/Hexameren) ab. Am besten kann sie als tetragonale Pyramide beschrieben werden.

Die Kristallstruktur von **6** · tmeda ist die erste, die für ein „gemischtes“ Na-Carbanion/Li-Alkoxid-Aggregat erhalten worden ist. Das Bestreben, die maximale Zahl stabiler Li-O-Bindungen zu bilden, führt zu der beobachteten Würfelsstruktur. Die Na-O-Koordination als Teil der fünfzähligen Koordinationssphäre der O-Atome ist demgegenüber von untergeordneter Bedeutung. Die Struktur von **6** legt nahe, daß auch bei den Superbasen in Lösung die Lithiumalkoxide eine dominierende Rolle spielen und daß dort ähnliche Wechselwirkungen zwischen RM- ( $M = \text{Na, K, Rb, Cs}$ ) und R'OLi-Aggregaten auftreten. Das heißt, Lithiumalkoxid-Dimere oder -Tetramere können so verzerrt werden, daß eine zusätzliche Koordination des O-Atoms durch das Alkalimetallatom M möglich wird (7). Die reduzierte Koordination



des Carbanions bewirkt dann dessen erhöhte Basizität. Folglich tragen strukturelle Effekte direkt zur Superbasizität solcher Mischungen bei. So könnte beispielsweise die Festkörperstruktur von  $(n\text{BuLi} \cdot \text{LiO}t\text{Bu})_4$  als verzerrter tetramerer LiO $t$ Bu-Würfel angesehen werden, der – an zwei Seiten geöffnet – mit zwei dimeren BuLi-Einheiten wechselwirkt (8)<sup>[14]</sup>.

Eingegangen am 26. Januar 1993 [Z 5828]

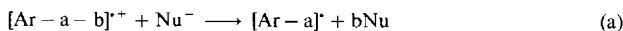
- [1] a) L. Lochmann, J. Pospisil, D. Lim, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 257;  
b) M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 8, 9. c) L. Brandsma, H. D. Verkruyse, *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Springer, Berlin, **1987**; d) L. Brandsma, *Preparative Polar Organometallic Chemistry*, Vol. 2, Springer, Berlin, **1990**.
  - [2] W. Bauer, L. Lochmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7482.
  - [3] Die Bevorzugung von Li-O-Bindungen zeigt sich deutlich, wenn die Potenzialenergien dieser ionischen Verbindungen berechnet werden, nachdem die ionischen Zentren durch einfach positive oder negative Punktladungen ersetzt wurden. Mit  $R$  als dem kovalenten Kermradius und  $R_M > R_{Li}$  sowie  $R_C > R_O$  gilt, daß  $1/(R_C + R_M) + 1/(R_{Li} + R_O)$  immer größer ist als  $1/(R_C + R_{Li}) + 1/(R_M + R_O)$ , unabhängig von den tatsächlichen Werten für  $R$ .
  - [4] a) W. Setzer, P. von R. Schleyer, *Adv. Organomet. Chem.* **1985**, *24*, 353;  
b) C. Schade, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1988**, *27*, 169; c) W. Bauer, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1972.
  - [5] MP4SDTQ/6-31 + G\*\*/6-31 + G\*(+ ZPE)-Rechnungen: S. Harder, T. Kremer, P. von R. Schleyer, *J. Organomet. Chem.*, eingereicht.
  - [6] a) L. Lochmann, D. Lim, *J. Organomet. Chem.* **1971**, *28*, 153; b) R. Pi, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *ibid.* **1986**, *306*, C1; c) S. Harder, unveröffentlichte Ergebnisse.
  - [7] Verbindung **6** wurde durch Umsetzung einer weißen Suspension von **5** (1.0 g, 6.3 mmol) in 10 mL Hexan mit einer 2 M Lösung von BuLi/Hexan (6.6 mmol) unter Rückfluß in quantitativer Ausbeute als gelbes Pulver erhalten. Sie wird von  $D_2O$  vollständig am Benzylkohlenstoffatom monodeuteriert.

- [8] Kristallstrukturdaten von **6**·tmeda: orthorhombisch,  $a = 19.220(3)$ ,  $b = 18.032(4)$ ,  $c = 39.806(8)$  Å,  $V = 13796(5)$ . Raumgruppe  $P_{\text{ca}}^T$ , Formel  $\{(C_6H_{10}OLiNa) \cdot (C_6H_{11}N_2)_4\}_4$ ,  $M = 1121.26$ ,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.080 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.8 \text{ cm}^{-1}$ ; 9837 unabhängige Reflexe wurden an einem Enraf-Nonius CAD4-Diffraktometer ( $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphitmonochromator,  $T = -95^\circ\text{C}$ ) gemessen, 3704 Reflexe als beobachtet eingestuft [ $F^2 > 2.5\sigma(F^2)$ ]. Die Struktur wurde durch Direkte Methoden mit SHELXS-86[15] gelöst und durch Minimierung von  $\sum w(F_0 - F_c)^2$  bis  $R = 0.077$ ,  $wR = 0.069$  mit  $w = 1/\sigma^2(F_0)$  verfeinert; alle Nichtwasserstoffatome anisotrop. Die Wasserstoffatome wurden auf ideale Positionen gesetzt und mit isotropen Temperaturfaktoren versehen, die ca. 1.3mal so groß waren wie die der an sie gebundenen Atome. Zwei der vier tmeda-Moleküle sind fehlgeordnet. Dies ist bei tmeda häufig und wohl dokumentiert[16]. Die Fehlordnung in der Struktur von **6**·tmeda ließ sich durch große anisotrope Temperaturfaktoren für die fehlgeordneten Atome am besten beschreiben. Die Benzyl-H-Atome konnten in der Fourier-Differenzkarte nicht lokalisiert werden, so daß die Hybridisierung am Benzyl-C-Atom unklar bleibt. Die Zeichnungen wurden mit dem Programm paket EUCLID erstellt[17]. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] E. M. Arnett, M. A. Nichols, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7059.
- [10] D. Seebach, R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5403.
- [11] a) S. P. Patterman, I. L. Karle, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1150; b) M. A. Beno, H. Hope, M. M. Olmstead, P. P. Power, *Organometallics* **1985**, *4*, 2117; c) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 2303.
- [12] C. Schade, P. von R. Schleyer, H. Dietrich, W. Mahdi, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2484.
- [13] S. Brooker, F. T. Edelmann, T. Kottke, H. W. Roesky, G. M. Sheldrick, D. Stalke, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 144.
- [14] M. Marsch, K. Harms, L. Lochmann, G. Boche, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 308.
- [15] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86. Program for Crystal Structure Solution*, Göttingen, 1986.
- [16] a) R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 224; b) S. Harder, Dissertation, Universität Utrecht, **1990**, S. 60.
- [17] A. L. Spek, The EUCLID package in *Computational Crystallography* (Hrsg.: D. Sayre), Clarendon Press, Oxford, **1982**, S. 528.

## Stereochemie der C-S-Bindungsspaltung im 1-Phenylethyl(phenyl)sulfid-Radikalkation – Hinweise auf einen unimolekularen Reaktionsweg\*\*

Von Enrico Baciocchi\*, Elisabetta Fasella,  
Osvaldo Lanzalunga und Mario Mattioli

Aromatische Radikalkationen sind Schlüsselzwischenstufen in einer großen Zahl chemischer und biochemischer Prozesse<sup>[1]</sup>. Aus diesem Grund ist das Interesse an Reaktionen dieser Spezies anhaltend groß. Dies gilt insbesondere für Reaktionen, die die Spaltung einer  $\sigma$ -Bindung beinhalten [Gl. (a)][<sup>2</sup>]. Diese Reaktionen sind vielseitig anwendbar und



darüber hinaus theoretisch interessant, da sie eine neue Klasse von nucleophilen Substitutionen darstellen, bei denen ein freies Radikal die Abgangsgruppe ist. Man kann sich für diese Reaktionen sowohl einen bimolekularen, konzertierten ( $S_N2$ ) als auch einen unimolekularen Mechanismus ( $S_N1$ )

[\*] Prof. Dr. E. Baciocchi, Dr. E. Fasella, Dr. O. Lanzalunga, Dr. M. Mattioli  
Dipartimento di Chimica, Università „La Sapienza“  
P. le A. Moro 5, I-00185 Roma (Italien)  
und

Centro CNR di Studio sui Meccanismi di Reazione, Rom

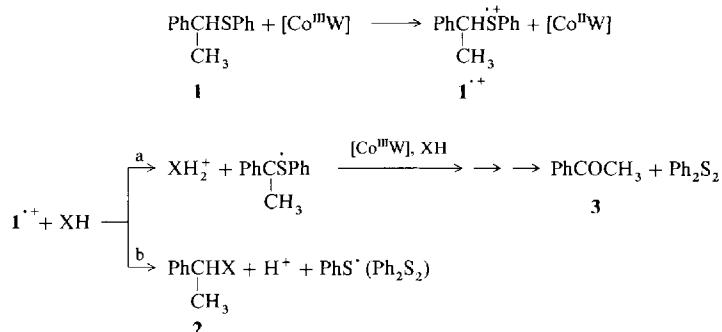
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom italienischen Ministero della Pubblica Istruzione und von der Europäischen Gemeinschaft, Kontrakt-Nr. SC1-CT91-0750 (TSTS), gefördert.

vorstellen. Im ersten Fall sind hier im Prinzip Konfigurationsinversion und Konfigurationsretention möglich, da das Radikalkation ein System mit einer nicht abgeschlossenen Elektronenschale ist und sowohl sein SOMO als auch sein LUMO mit dem HOMO des Nucleophils wechselwirken kann.

Überraschenderweise gibt es bisher noch sehr wenige Informationen über diese Prozesse. Unimolekulare C-C-Bindungsspaltungen sind bei Bicumyl-[<sup>3a</sup>] und Benzylacetals-Radikalkationen[<sup>3b</sup>] beobachtet worden, während sowohl für die ringöffnende Spaltung einer C-C-Bindung in Phenylcyclopropan-Radikalkationen[<sup>4</sup>] als auch für den Bruch der C-Si-Bindung in Benzyltrimethylsilan-Radikalkationen[<sup>5</sup>] eindeutig ein bimolekularer Mechanismus nachgewiesen werden konnte. Bei den Phenylcyclopropan-Radikalkationen hat sich zudem gezeigt, daß die Reaktion mit vollständiger Konfigurationsumkehr abläuft und daher die SOMO-HOMO-Wechselwirkung entscheidend ist. Dies ist auch theoretisch begründet worden[<sup>6</sup>].

Da die Natur der zu brechenden Bindung für den Mechanismus sicherlich eine entscheidende Rolle spielt, beschlossen wir, die Spaltung der C-S-Bindung in Benzylphenylsulfid-Radikalkationen zu untersuchen. Wir wählten die Reaktion von 1-Phenylethyl(phenyl)sulfid **1** in AcOH/H<sub>2</sub>O (70/30), die bei 50 °C durch  $K_5[\text{Co}^{III}\text{W}_1\text{O}_{40}]$ , abgekürzt als  $[\text{Co}^{III}\text{W}]$ , ausgelöst wird, das als ein in der äußeren Sphäre reagierendes Einelektronenoxidationsmittel gilt[<sup>7</sup>]. Diese Reaktion führt in einer ausgezeichneten Stoffmengenbilanz zu 1-Phenylethylacetat **2**, X = OAc, 1-Phenylethanol **2**, X = OH, und Acetophenon **3** in einem Molverhältnis von 1.2:2.1:1.

Weiterhin entstehen Diphenyldisulfid und kleine Mengen an Styrol. Die Oxidation von **1** verläuft über das Radikalkation **1**, das, wie in Schema 1 gezeigt, eine Spaltung der C-S-Bindung unter Bildung von **2** (Weg b), oder der C-H-Bindung unter Bildung von **3** (Weg a) erfährt. Wenn die Reaktion in Gegenwart von AcOK (0.25 M) durchgeführt wurde, wurde die Deprotonierung erwartungsgemäß[<sup>9</sup>] wichtiger, und Acetophenon **3** entstand als Hauptprodukt: Das Verhältnis **2**, X = OAc, zu **2**, X = OH, zu **3** betrug 0.65:0.65:1.



Schema 1. Möglicher Reaktionsmechanismus für die Oxidation von **1** mit  $[\text{Co}^{III}\text{W}]$ . X = OH, OAc.

Wenn man die gleiche Reaktion mit enantiomerenreinem (*R*)-(+)·**1** durchführt, stellt man fest, daß die Produkte **2** unter Racemisierung, die bis zu einem gewissen Grad (16%) von Konfigurationsumkehr begleitet ist, entstehen. Das Verhältnis (*S*):(*R*) beträgt dabei für beide Produkte 1.4:1. In Gegenwart von AcOK steigt das (*S*):(*R*)-Verhältnis leicht auf 1.55:1 (0.25 M AcOK) und 1.8:1 (0.5 M) an. Wieder ist das (*S*):(*R*)-Verhältnis für **2**, X = OH, und **2**, X = OAc, innerhalb des experimentellen Fehlers gleich.

Diese Ergebnisse zeigen eindeutig, daß die Spaltung der C-S-Bindung in **1**<sup>+</sup> über zwei Reaktionswege stattfindet,