

bei 20 °C reagieren. Diese Mischung wird mit 20 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdünnt und mit 20–50 mmol Alken (2) vereinigt. Bei rascher Zugabe von 450 mg (12 mmol) NaBH<sub>4</sub>, suspendiert in 1 mL Wasser, fällt innerhalb 5 min metallisches Quecksilber aus. Filtration und Destillation liefert die analysenreinen Produkte (3).

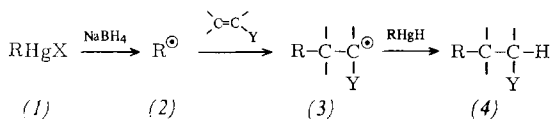
Eingegangen am 13. März 1981 [Z 901 a]

- [1] H. C. Brown: Boranes in Organic Chemistry, Cornell University Press, Ithaca, New York 1972.  
 [2] R. C. Larock, H. C. Brown, J. Am. Chem. Soc. 92, 2467 (1970).  
 [3] B. Giese, J. Meister, Chem. Ber. 110, 2588 (1977); B. Giese, G. Kretzschmar, J. Meixner, ibid. 113, 2787 (1980).  
 [4] Bei Anwesenheit acider Gruppen sind entsprechend größere Mengen an Borhydriden erforderlich.  
 [5] Die von Brown entwickelte Methode der CC-Verknüpfung ist nur mit Alkenen (2) durchführbar, die eine Ketogruppe (Y=COR) tragen; vgl. [1].  
 [6] B. Giese, J. Meixner, Angew. Chem. 92, 215 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 206 (1980); Polymer Bull. 2, 805 (1980).

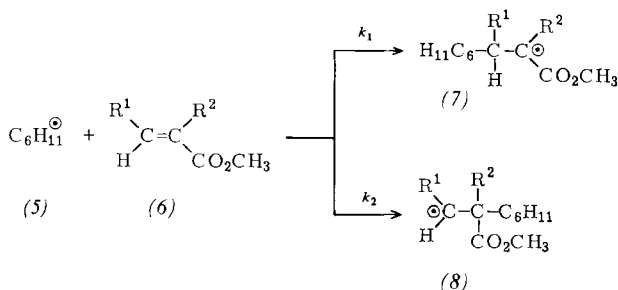
### Sterische Effekte bei der Addition von Alkyl-Radikalen an Alkene<sup>[\*\*]</sup>

Von Bernd Giese und Stephen Lachhein<sup>[\*]</sup>

Bei Reduktion von Alkylquecksilbersalzen (1) mit Natrium-tetrahydridoborat entstehen Alkyl-Radikale (2)<sup>[1]</sup>, die in Gegenwart „elektronenarmer“ Alkene mit diesen Addukt-Radikale (3) bilden<sup>[2]</sup>. Die vollständig ablaufende Reaktion von (3) zu den H-Einfangsprodukten (4) ermöglicht die Bestimmung von relativen Geschwindigkeitskonstanten nach der Methode der Konkurrenzkinetik<sup>[3]</sup>. Damit können erstmals sterische Effekte quantitativ gemessen werden, die einen großen Einfluß auf die Reaktivität und Selektivität der für Polymerisationen wichtigen Addition von Alkyl-Radikalen an Alkene haben<sup>[4]</sup>.



Erzeugt man Cyclohexyl-Radikale (5) aus Cyclohexylquecksilbersalzen<sup>[2,3]</sup> in Gegenwart paarweise eingesetzter Acrylsäureester (6), so lassen sich aus den Folgeprodukten der Radikale (7) und (8) relative Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  ermitteln (siehe Tabelle 1).



[\*] Prof. Dr. B. Giese, Dipl.-Chem. S. Lachhein  
 Institut für Organische Chemie und Biochemie  
 der Technischen Hochschule  
 Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

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

Tabelle 1. Einfluß der Alkylsubstituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> auf die relativen Geschwindigkeitskonstanten  $k_1$  und  $k_2$  (mittlerer Fehler ±10%) der Reaktion von Cyclohexyl-Radikalen (5) mit Acrylsäureestern (6) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei 293 K.

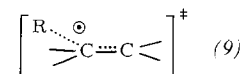
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	10 <sup>3</sup> $k_1$	10 <sup>3</sup> $k_2$	$k_1 : k_2$
(a)	H	H	≅ 1000	2.0	99.8 : 0.2
(b)	CH <sub>3</sub>	H	11	1.0	92 : 8
(c)	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	H	6.6	0.9	88 : 12
(d)	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	1.5	0.5	75 : 25
(e)	H	CH <sub>3</sub>	710	[a]	
(f)	H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	550	[a]	
(g)	H	iC <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	430	[a]	
(h)	H	tC <sub>4</sub> H <sub>9</sub>	250	[a]	

[a]  $k_2$  ist kleiner als 10<sup>-3</sup> und konnte nicht gemessen werden.

Als Substituenten R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> der Alkene (6) wurden Alkylgruppen gewählt, die ähnliche polare aber deutlich unterschiedliche sterische Effekte bewirken. Die Daten in Tabelle 1 zeigen, daß sterische Einflüsse wesentlich von der Position der abschirmenden Gruppe am Alken (6) abhängen. Ein Substituent am angegriffenen vinylischen C-Atom verringert die Geschwindigkeit bei R<sup>1</sup>=H über CH<sub>3</sub> zu iC<sub>3</sub>H<sub>7</sub> mit dem Faktor 90 bzw. 670 (α-Effekt). Die gleiche Variation am nicht angegriffenen C-Atom wirkt sich hingegen nur in einem Faktor 1.4 bzw. 2.3 aus (β-Effekt). Aus der Korrelation mit sterischen Substituentenparametern<sup>[5]</sup> kann der nicht meßbare α-Effekt einer tert-Butylgruppe zu 3000 abgeschätzt werden, während ihr β-Effekt nur 4 beträgt (Tabelle 1).

Der geringe β-Effekt spiegelt sich auch in den Geschwindigkeitskonstanten  $k_2$  der Tabelle 1 wider. So wird das Isopropyl-Derivat (6d) nur 4mal langsamer als der unsubstituierte Acrylsäureester (6a) am Methoxycarbonyl-substituierten, vinylischen C-Atom angegriffen. Dies hat zur Folge, daß die Regioselektivität mit zunehmender Größe des Alkylrestes R<sup>1</sup> von 99.8:0.2% beim unsubstituierten Acrylsäureester (6a) über 92:8% (R<sup>1</sup>=CH<sub>3</sub>, R<sup>2</sup>=H) und 88:12% (R<sup>1</sup>=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup>=H) zu 75:25% beim Isopropyl-Derivat (6d) absinkt (Tabelle 1).

Der sehr große Unterschied zwischen den sterischen α- und β-Effekten kann als experimentelle Bestätigung für Berechnungen<sup>[6]</sup> angesehen werden, in denen ein unsymmetrischer Übergangszustand (9) für die Addition von Alkyl-Radikalen an Alkene postuliert wurde.



Im Gegensatz zur elektrophilen Addition greifen nucleophile Alkyl-Radikale die Alkene demnach nicht am Zentrum der Doppelbindung an, sondern sie nähern sich dem π-System von der Seite her. Dies ist verständlich, weil nach der Grenzorbital-Theorie<sup>[3b,7]</sup> für die Addition nucleophiler Alkyl-Radikale die Überlappung des einfach besetzten Orbitals vom Radikal (SOMO) mit dem unbesetzten Orbital des Alkens (LUMO) ausschlaggebend ist. Eine seitliche Annäherung des Radikals wird aber nur von den Substituenten wirksam gestört, die sich unmittelbar am angegriffenen vinylischen C-Atom befinden. Für die Regioselektivität radikalischer Additionen ist diese unterschiedliche Größe der sterischen α- und β-Effekte von entscheidender Bedeutung<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 13. März 1981 [Z 901 b]

[1] D. J. Pasto, J. A. Gontarz, J. Am. Chem. Soc. 91, 719 (1969); G. M. Whitesides, J. San Filippo Jr., ibid. 92, 6611 (1970); R. P. Quirk, R. E. Lea, Tetrahedron Lett. 1974, 1925.

[2] B. Giese, J. Meister, Chem. Ber. 110, 2588 (1977).

[3] a) B. Giese, J. Meister, Angew. Chem. 89, 178 (1977); Angew. Chem. Int.

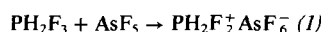
- Ed. Engl. 16, 178 (1977); b) B. Giese, G. Kretzschmar, J. Meixner, Chem. Ber. 113, 2787 (1980).
- [4] C. Rüchardt, Top. Curr. Chem. 88, 1 (1980); J. M. Tedder, J. C. Walton, Tetrahedron 36, 701 (1980).
- [5] T. Fujita, C. Takayama, M. Nakajima, J. Org. Chem. 38, 1623 (1973); H.-D. Beckhaus, Angew. Chem. 90, 633 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 593 (1978).
- [6] S. Nagase, K. Takatsuka, T. Fueno, J. Am. Chem. Soc. 98, 3838 (1976); V. Bonacic-Koutecky, L. Salem, ibid. 99, 842 (1977); M. J. S. Dewar, S. Olivella, ibid. 100, 5290 (1978); E. Gey, W. Kühnel, Collect. Czech. Chem. Commun. 44, 3649 (1979).
- [7] I. Fleming: Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions, Wiley, New York 1976, Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1979; J. Sorba, J. Fossey, D. Lefort, Bull. Soc. Chim. Fr. 1977, 967; A. Citterio, F. Minisci, O. Porta, G. Sesana, J. Am. Chem. Soc. 99, 7960 (1977); B. Giese, J. Meixner, Angew. Chem. 91, 167 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 154 (1978).
- [8] C. Walling: Free Radicals in Solution, Wiley, New York 1957.

## Ein neues Onium-Salz: Synthese und Charakterisierung des Difluorophosphonium-Ions $\text{PH}_2\text{F}_2^{+}$ [\*\*\*]

Von Herbert W. Roesky, Karl-Ludwig Weber und  
Jürgen Schimkowiak<sup>[\*]</sup>

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Ammoniumsalze sind seit dem 14. Jahrhundert bekannt<sup>[1]</sup>. Das homologe Kation des Phosphors, erstmals 1870 als  $\text{PH}_4\text{I}$  hergestellt<sup>[2]</sup>, ist nur mit großen Anionen stabil. Auch  $\text{NF}_4^+$ -Salze<sup>[3]</sup> sind thermisch beständiger als  $\text{PF}_4^+$ -Salze<sup>[4]</sup>. Im Gegensatz dazu fanden wir jetzt, daß  $\text{PH}_2\text{F}_2^+$  nicht wie  $\text{NH}_2\text{F}_2^+$  bei Raumtemperatur explosionsartig zerfällt<sup>[5]</sup>, sondern sich bei der Reaktion



in hoher Ausbeute als Hexafluoroarsenat isolieren läßt.

Das neue Salz (1), ein feinkristalliner farbloser Feststoff, zersetzt sich beim Erwärmen unter HF-Abspaltung und Bildung von rotem Phosphor. In Glasgefäßen ist die Verbindung bei Raumtemperatur weniger als 12 h haltbar, in Polyethylengefäßen tritt auch nach mehreren Tagen keine merkliche Zersetzung ein. Bei 20 °C im Vakuum zeigt (1) im Unterschied zu  $\text{PF}_4^+ \text{Sb}_3\text{F}_{16}^-$ <sup>[4]</sup> keinen meßbaren Zersetzungsdruck.

Für das Kation  $\text{PH}_2\text{F}_2^+$  nehmen wir ein tetraederförmiges Gerüst (Punktgruppe  $C_{2v}$ ) an. Die neun Normalschwingungen werden als  $4A_1 + A_2 + 2B_1 + 2B_2$  klassifiziert. Außer der Torsionsschwingung  $\nu_5$  ( $A_2$ ), die nur Raman-aktiv ist, sollten alle anderen sowohl im IR- als auch im Raman-Spektrum auftreten. Anhand des Vergleichs mit der isoelektronischen Verbindung  $\text{SiH}_2\text{F}_2$ <sup>[6]</sup> lassen sich die Banden bei 2600 und 2538  $\text{cm}^{-1}$  der antisymmetrischen ( $\nu_6$ ) bzw. symmetrischen  $\text{PH}_2$ -Valenzschwingung ( $\nu_1$ ) zuzuordnen; versuchsweise Zuordnung der übrigen Banden [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\delta(\text{HPH})$  1096 w,  $\delta(\text{HPF})$  1055 s,  $\nu_{\text{as}}(\text{PF})$  1010 s,  $\nu_s(\text{PF})$  950 s,  $\delta(\text{HPF})$  885 w,  $\delta(\text{FPF})$  835 s. Die Absorptionen des Anions  $\text{AsF}_6^-$  werden bei 695 und 645  $\text{cm}^{-1}$  beobachtet. NMR-Untersuchungen waren bisher nicht möglich, da noch kein geeignetes Lösungsmittel für (1) gefunden werden konnte.

### Experimentelles

Bei -196 °C werden 0.64 g (7 mmol)  $\text{H}_2\text{PF}_3$ <sup>[7]</sup> und 1.2 g (7 mmol)  $\text{AsF}_5$  in einer Metallapparatur zusammenkon-

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dipl.-Chem. K.-L. Weber, J. Schimkowiak  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Hoechst AG unterstützt.

densiert. Die Mischung läßt man allmählich auf Raumtemperatur erwärmen und zieht die flüchtigen Bestandteile ab. Es verbleiben 1.7 g (6.5 mmol, 93% Ausbeute) kristallines, analysenreines Salz (1).

Eingegangen am 13. März 1981 [Z 909a]

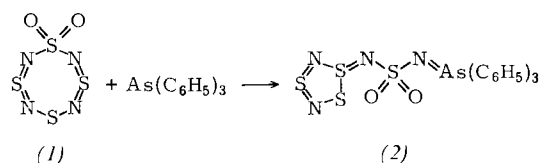
- [1] R. D. Young in Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd Ed., Vol. 2, Wiley-Interscience, New York 1978, S. 518.
- [2] A. von Baeyer, Justus Liebigs Ann. Chem. 159, 269 (1870).
- [3] K. O. Christe, J. P. Guertin, A. E. Pavlath, Inorg. Nucl. Chem. Lett. 2, 83 (1966); W. E. Talberg, R. T. Rewick, R. S. Stringham, M. E. Hill, ibid. 2, 79 (1966); K. O. Christe, W. W. Wilson, R. D. Wilson, Inorg. Chem. 19, 3254 (1980).
- [4] G. S. H. Chen, J. Passmore, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1973, 559.
- [5] K. O. Christe, Inorg. Chem. 14, 2821 (1975).
- [6] S. Cradock, E. A. V. Ebsworth, A. G. Robiette, Trans. Faraday Soc. 60, 1502 (1964).
- [7] B. Blaser, K.-H. Worms, DBP 1 106 736 (1962).

## Synthese und Struktur eines nicht polymeren Moleküls mit elf alternierenden Schwefel- und Stickstoff-Atomen [\*\*\*]

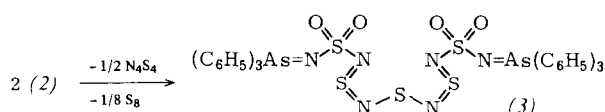
Von Michael Witt, Herbert W. Roesky,  
Mathias Noltemeyer, William Clegg, Martin Schmidt  
und George M. Sheldrick<sup>[\*]</sup>

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Vor kurzem berichteten wir<sup>[1]</sup> über eine Ringkontraktion beim achtgliedrigen  $\text{S}_4\text{N}_4\text{O}_2$  (1), die in hoher Ausbeute zum fünfgliedrigen Triphenylarsan-Addukt (2) führt.



(2) bildet luft- und hydrolysebeständige Kristalle (Raumgruppe  $P2_1/n$ ). Wir fanden jetzt, daß (2) in Acetonitril-Lösung sich langsam unter Abspaltung von  $\text{S}_4\text{N}_4$  und Schwefel in das Kondensationsprodukt (3) umwandelt.



Eine mechanistische Deutung dieser Reaktion legt als Zwischenstufe ein Dimer von (2) mit zentralem zehngliedrigem  $\text{S}_6\text{N}_4$ -Ring nahe.

Die Molekülstruktur von (3) wurde durch Röntgenbeugungsanalyse an einem Einkristall bestimmt<sup>[2]</sup>. Sie zeigt die längste bisher synthetisierte, nicht polymere Schwefel-Stickstoff-Kette mit elf alternierenden Atomen. Die Verbindung ist nicht unzersetzt sublimierbar. Als größtes Fragment tritt im Massenspektrum  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{AsS}$  bei  $m/z$  338 auf.

[\*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. M. Witt, Prof. Dr. G. M. Sheldrick,  
Dr. W. Clegg, Dr. M. Noltemeyer, cand. chem. M. Schmidt  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG unterstützt.