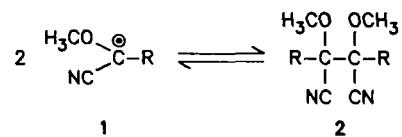


entgegengesetzter Polarität an einem Radikalzentrum, die formal zu ladungsseparierten Strukturen führt, eine drastische Steigerung der „*mero*-Stabilisierung“ durch polare Solventien postuliert^[6]. Berechnungen mit einer INDO-UHF-SCRF-Methode ergaben, daß die Energie des Radikals **1c** bei der Überführung 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.

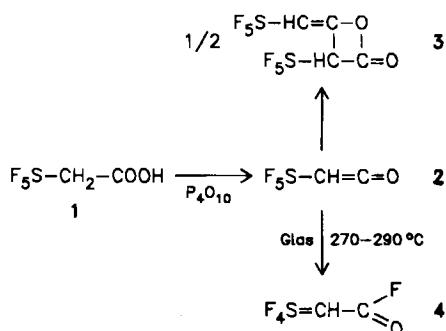
Herstellung von F₄S=CH–COF durch Isomerisierung von F₅S–CH=C=O^{**}

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.



Durch Wasserentzug mit P_4O_{10} wird aus 1 zunächst das interessante Pentafluoro- λ^6 -sulfanylketen 2 erhalten. 2 ist bei Raumtemperatur längere Zeit stabil. Beim Erwärmen dimerisiert es zu 3, bei Gegenwart von aktivem Fluorid (KF , CsF) polymerisiert es zu einem gummiartigen Feststoff. Daneben zeigt es die für Ketene typischen Additionen an die $\text{C}=\text{C}$ -Bindung (HCl , H_2O , KOH , Br_2). Als unerwartete Reaktion beobachteten wir die thermische Isomerisierung zu Fluorcarbonylmethylenidenschwefeltetrafluorid (Tetrafluoro- λ^6 -sulfanylidenacetylfluorid) 4 bei vermindertem Druck in Gegenwart von Glas (nicht Quarz).

Diese 1,3-Fluoridwanderung überrascht, weil hierbei eine $\text{C}=\text{C}$ -zugunsten einer $\text{C}=\text{S}$ -Bindung aufgehoben wird. Wegen der Notwendigkeit eines schwach basischen Katalysators (Glasstaub) nehmen wir an, daß diese Isomerisierung intermolekular verläuft. Treibende Kraft ist wohl der Energiegewinn durch Aufhebung der Kumulation zugunsten der Konjugation. Daß tatsächlich Konjugation vorliegt, ergibt sich aus der Tieftemperatur-Kristallstrukturanalyse (-168°C) dieser bei Raumtemperatur flüssigen Verbindung (Abb. 1). Das Molekülgerüst von 4 ist bis auf

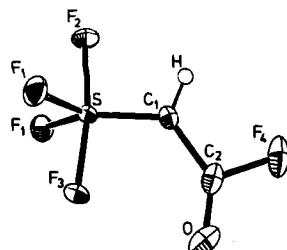


Abb. 1. Struktur von $\text{F}_4\text{S}=\text{CH}-\text{COF}$ 4 im Kristall [9] bei -168°C , ORTEP, 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Bindungslängen [pm] und ausgewählte Bindungswinkel [$^\circ$]: S-F1 154.0(1), S-F2 158.3(2), S-F3 156.9(2), S-C1 160.2(2), C1-H 0.93(5), C1-C2 145.3(3), C2-O 117.8(4), C-F4 136.6(4); F1-S-F1 101.72(7), F2-S-F3 172.19(9), S-C1-C2 126.2(2), O-C2-F4 119.0(2). Alle Atome außer F1 befinden sich auf der kristallographischen Spiegelebene!

die beiden äquatorialen Fluoratome F1 am Schwefel vollständig eben. Da H und COF in der gleichen Ebene wie die axialen Fluoratome F2 und F3 liegen, wird das Strukturprinzip der Alkylidenschwefeltetrafluoride bestätigt^[1-3]. Die beiden heteroatomaren Doppelbindungen sind cisoid angeordnet! Dieselbe Struktur wie bei -168°C wurde auch bei -40°C gefunden. Die $\text{C}=\text{S}$ -Bindung (160.2 pm) ist in 4 geringfügig länger als in $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ (155.4 pm)^[3,4], wie bei einer Konjugation zu erwarten. Dagegen ist die zentrale $\text{C}-\text{C}$ -Bindung mit 145.3 pm sogar noch kürzer als die zentrale $\text{C}-\text{C}$ -Bindung in Butadien (146.5 pm)^[5]. Die CO-Bindung ist kaum kürzer (117.8), die CF-Bindung etwas länger (136.6) als in $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COF}$ (118.5 bzw. 136.2 pm)^[6]. Zum Vergleich: Butadien hat in transoider Form seinen energetischen Grundzustand, während Acryloylfluorid ($\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{COF}$) bei -161°C zu 76% in transoider, zu 24% in cisoider Form vorliegt^[7].

Die cisoide Form ist möglicherweise sterisch bedingt. Im Falle einer transoider Form wären F3 und F4 nur 187 pm voneinander entfernt. Auffallend ist, daß der Winkel zwischen den äquatorialen Fluoratomen deutlich größer (101.71°) ist als in $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ (96.6°)^[3], während der Winkel zwischen den axialen Fluoratomen in beiden Verbindungen praktisch gleich ist. Hieraus kann man auf eine Verringerung der π -Elektronendichte der $\text{C}=\text{S}$ -Bindung in der Äquatorebene schließen.

Die komplizierten, zwischen -130 und $+100^\circ\text{C}$ temperaturabhängigen ^{19}F - und ^1H -Kernresonanzspektren (Abb. 2) beweisen das Vorliegen einer starren $\text{C}=\text{S}$ -Bindung, da Torsion um diese Bindungssachse und Berry-

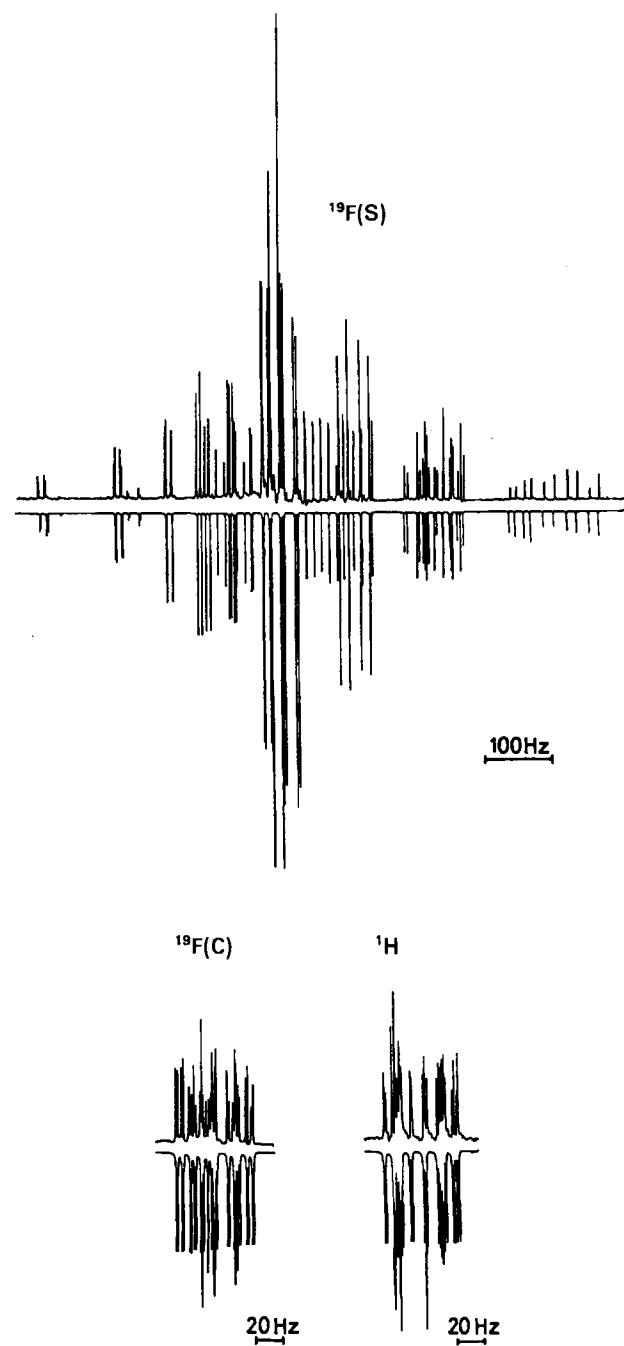


Abb. 2. ^{19}F - und ^1H -NMR-Spektren von $\text{F}_4\text{S}=\text{CH}-\text{COF}$ 4 bei -60°C , 84.25 bzw. 90 MHz, CD_3CN . Oben ist jeweils das gemessene Spektrum und darunter die Simulation mit folgenden Werten abgebildet: A₂BCDX-Spektrum: $\delta\text{F}_A = 59.1$, $\delta\text{F}_B = 56.9$, $\delta\text{F}_C = 42.9$, $\delta\text{F}_D = 20.9$, $\delta\text{H}_{(X)} = 4.4$; $J_{AB} = 165.3$, $J_{AC} = 165.9$, $J_{AD} = -4.2$, $J_{BC} = 11.7$, $J_{BD} = -34.2$, $J_{CD} = -14.1$, $J_{AX} = 8.2$, $J_{BX} = -11.1$, $J_{CX} = -38.8$, $J_{DX} = -12.7$ Hz.

Pseudorotation der Fluoratome am fünffach koordinierten Schwefelatom gekoppelte Prozesse wären. Es gibt auch keine Anzeichen für eine (einfrierbare) Rotation der COF-Gruppe^[8]. Bei Acryloylfluorid wird die Rotation dieser Gruppe bei -154°C ausgefroren ($\Delta H^* = 23.8 \text{ kJ/mol}$)^[7].

Arbeitsvorschrift

- 2: Ein senkrecht stehendes, heizbares Glasrohr wird mit Siccavent, P_4O_{10} /Sand-Gemisch, oder P_4O_{10} locker gepackt. Das Rohr wird mit einem Temperaturgradienten von 60°C (oben) bis 160°C (unten) geheizt. 15 g 1 werden von oben einsublimiert, innerhalb zweier Tage durch das Rohr gepumpt (10^{-1} mbar) und bei -196°C ausgefroren. Vakuumkondensation bei -100°C ergibt 10.6 g (70%) reines 2 als farblose Flüssigkeit, $\text{Fp} = -47^{\circ}\text{C}$. MS (80 eV): m/z 168 (M^+ , 100%). IR (gasf.): $\nu = 3135 \text{ (w)}, 2177 \text{ (s)}, 1325 \text{ (w)}, 878 \text{ (vs)}, 720 \text{ (m)} \text{ cm}^{-1}$. $^{19}\text{F-NMR}$: AB,X-Spektrum, $\delta_A = 80.2$, $\delta_B = 88.7$, $J_{AB} = 152.7 \text{ Hz}$. $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.5$ ($J(\text{H-F}) = 5.7 \text{ Hz}$).
- 4: 2 g 2 werden bei ca. 10^{-1} bar durch ein mit Glassplittern gefülltes, $270\text{--}290^{\circ}\text{C}$ heißes Rohr geschickt und anschließend bei -196°C ausgefroren. Vakuumkondensation bei -78°C und fraktionierende Kristallisation bei -70°C ergeben 1 g (50%) reines 4. Farblose Flüssigkeit, $\text{Fp} = -29^{\circ}\text{C}$. MS (80 eV): m/z 168 (M^+ , 56%). IR (gasf.): $\nu = 3154 \text{ (vw)}, 1859 \text{ (vs)}, 1818 \text{ (m)}, 1372 \text{ (s)}, 1254 \text{ (vw)}, 1155 \text{ (s)}, 1116 \text{ (m)}, 1089 \text{ (m)}, 932 \text{ (s)}, 860 \text{ (vs)}, 798 \text{ (s)}, 791 \text{ (w)}, 678 \text{ (w)}, 614 \text{ (w)}, 582 \text{ (w)} \text{ cm}^{-1}$.

Eingegangen am 3. April 1987 [Z 2178]

- [1] a) G. Kleemann, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 90 (1978) 5478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1978) 516; b) H. Bock, J. E. Boggs, G. Kleemann, D. Lentz, H. Oberhammer, E. M. Peters, K. Seppelt, A. Simon, B. Solouki, *ibid.* 91 (1979) 1008 bzw. 18 (1979) 944.
- [2] G. Kleemann, K. Seppelt, *Chem. Ber.* 116 (1983) 645.
- [3] A. Simon, E. M. Peters, D. Lentz, K. Seppelt, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 468 (1980) 7.
- [4] K. Kuchitsu, T. Fukayama, T. Morino, *J. Mol. Struct.* 4 (1969) 41.
- [5] a) A. Almenningen, O. Bastiansen, M. Traetteberg, *Acta Chem. Scand.* 12 (1958) 1221; b) J. Marais, N. Sheppard, B. P. Stoicheff, *Tetrahedron* 17 (1962) 163.
- [6] S. Tsuchiya, *J. Mol. Struct.* 22 (1974) 77.
- [7] F. S. Lin, K. L. Servis, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5794.
- [8] Der Befund, daß die NMR-Spektren über den gesamten Temperaturbereich unverändert bleiben, kann auf dreierlei Weise interpretiert werden: 1. Das konjugierte Molekülsystem ist auch bei $+100^{\circ}\text{C}$ noch starr und eben (unwahrscheinlich). 2. Die COF-Gruppe rotiert auch bei -140°C noch frei (ebenso unwahrscheinlich). 3. Der Energieunterschied zwischen der cisoiden Form und allen anderen Konformationen ist so groß, daß diese im Gleichgewicht nur in kleinsten Anteilen vorhanden sind. Somit bleiben die NMR-Signale beim Einfrieren der COF-Rotation *nahezu* unverändert.
- [9] Durch Vakuumkondensation wurde eine 0.3 mm dicke Glaskapillare ca. 3 mm hoch mit 4 gefüllt. Tieftemperatur-Differentialthermoanalyse bis -140°C zeigte außer dem Schmelzpunkt keine Umwandlung an. Die Kristallizität gelang nach einem bereits beschriebenen Verfahren direkt auf einem Siemens-Vierkreisdiffraktometer [10]. Zur Intensitätsmessung wurde auf -168°C abgekühlt. 4, P_2/m , $a = 570.3(3)$, $b = 575.8(3)$, $c = 917.4(4) \text{ pm}$, $\beta = 125.35(3)^\circ$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 2.258 \text{ g cm}^{-3}$ bei -168°C , 1252 gemessene Reflexe bis $\theta = 72^\circ$, 1207 Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$, 56 Parameter, $R = 0.037$, $R_w = 0.041$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52440, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.
- [10] P. Luger, J. Buschmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7118.

1,4-Diphospha-1,3-butadiene**

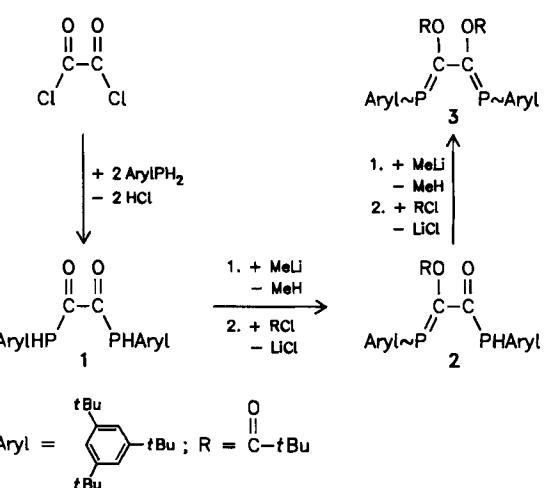
Von Rolf Appel*, Johannes Hünerbein und Nikolaos Siabalis

Phospha-carba-diene sind interessant, weil sie aufgrund ähnlichen Verhaltens der PC- und der CC-Doppelbindung

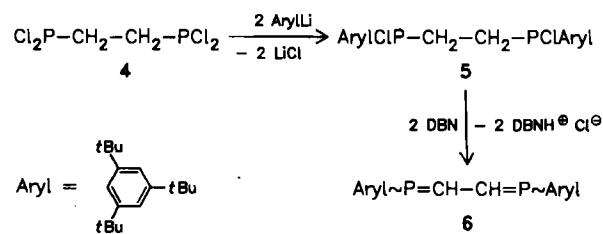
[*] Prof. Dr. R. Appel, J. Hünerbein, N. Siabalis
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

[**] Niederkoordinierte Phosphorverbindungen, 61. Mitteilung. - 60. Mitteilung: R. Appel, C. Behnke, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.

eine Reihe von pericyclischen Reaktionen wie Cope-Umlagerungen und Cycloadditionen eingehen^[1]. Von den vier möglichen Diphospha-1,3-butadienen sind Derivate der 1,3- und der 2,3-Diphospha-1,3-butadiene bereits bekannt^[2-4]. Frühere Versuche, durch Reaktion von Oxalylchlorid mit Disilylphosphanen ein fehlendes Glied dieser Reihe, das offenkettige 1,4-Diphospha-1,3-butadien zu gewinnen, hatten lediglich infolge intramolekularer [2 + 2]-Cycloaddition zu 1,2-Dihydro-1,2-diphosphet-Derivaten (Diphosphacyclobutenen)^[2] geführt. Diese entstehen auch bei der Hochtemperaturreaktion von Cyclophosphanen mit Alkinen^[5-7] und bei der Umsetzung von Dichlorphosphanen mit Phosphiren^[8]. Wir fanden jetzt, daß sich die bei der Oxalylchlorid-Methode^[2] beobachtete Cycloaddition durch 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenylreste an den P-Atomen verhindern läßt.



Bei der im Verhältnis 1:2 bei -60°C in *n*-Pentan durchgeführten Umsetzung entsteht zunächst das Oxalsäurediphosphid 1 als violette Pulver. Es läßt sich mit Methylolithium in Tetrahydrofuran (THF) bei -60°C in sein Lithiumenolat überführen, das mit Pivaloylchlorid zum 1,4-Diphospha-1-but-en-Derivat 3. Es wird mit Acetonitril ausgesetzt und in Toluol/Acetonitril (1:2) umkristallisiert. Für die Struktur von 3 (korrekte Elementaranalyse) sprechen NMR-, MS- und IR-spektroskopische Daten^[9].



Zu dem C-unsubstituierten 1,4-Diphospha-1,3-butadien 6 gelangten wir durch Umsetzung von Ethylenbis(dichlorphosphan) 4 mit 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyl-lithium im Verhältnis 1:2 bei -80°C in THF; dabei entsteht 5, das sich bei -40°C mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (DBN) zu 6 dehydrochlorieren läßt. 6 fällt als Gemisch der Stereoisomeren an.