

Die Verbindungen (4) und (5) lagern sich bei 110°C mit 2% TsOH in *o*-Dichlorbenzol fast quantitativ in 1,2,3,4,5-Pentamethyl-5-vinylcyclopentadien (6) [4] um, dessen Konstitution u.a. aus dem UV-Spektrum (in Hexan, $\lambda_{\text{max}} = 242$ nm, $\log \epsilon = 3,82$) und das NMR-Spektrum (CCl_4 : quart. Methyl $\tau = 9,00$ (s), Methyl an den Doppelbindungen $\tau = 8,33$ (s) und 8,23 (s) und Vinylprotonen als erst nach Zusatz von Benzol erkennbares Multipllett bei $\tau = 4,93$) hervorgeht. Die Verbindung (6) gibt ein Addukt mit Maleinsäureanhydrid und geht beim Kochen mit 1-proz. methanolischer Schwefelsäure teilweise in den Äther (7) über.

Bei 40-stündigem Kochen von (2) mit 0,03-proz. Schwefelsäure in Methanol entsteht außer 13 % (3) ein gaschromatographisch oder durch Destillation an einer Drehbandkolonne trennbares Gemisch von 55 % 5-(1-Methoxyäthyl)-1,2,3,4,5-pentamethylcyclopentadien (7), 24 % 5-Methoxymethyl-1,2,3,4,6-pentamethyl-1,4-cyclohexadien (9) und 4 % 1,2,3,4,5-Pentamethylcyclopentadien (10). Der Äther (7) zeigt in Hexan $\lambda_{\text{max}} = 260 \text{ nm}$ ($\log \epsilon = 3,58$) und im NMR-Spektrum (CCl_4) Signale bei $\tau = 9,45$ (d, $J = 6 \text{ Hz}$), $9,02$ (s), $8,33$ (m), $6,93$ (q, $J = 6 \text{ Hz}$), $6,73$ (s) im Verhältnis 3:3:12:1:3^[6]. Mit Maleinsäureanhydrid entsteht ein Addukt vom $F_p = 159\text{--}161^\circ\text{C}$. Die Konstitution des isomeren Äthers (9) folgt aus dem Fehlen eines UV-Maximums und aus dem NMR-Spektrum (CCl_4), das zwei Dubletts bei $\tau = 9,02$ und $8,92$ ($J = 7 \text{ Hz}$) und das zugehörige Multiplett für die Einzelprotonen bei $\tau = 7,66$, ferner Singulets für die Methylgruppen an den Doppelbindungen bei $\tau = 8,38$ und $8,32$, für die Methoxygruppe bei $\tau = 6,83$ und die Methylengruppe bei $\tau = 6,15 \text{ ppm}$ im erwarteten Intensitätsverhältnis zeigt. Die Verbindung (9) gibt bei 27-stündigem Erhitzen in einer zugeschmolzenen Ampulle auf 270°C unter Wasserstoffabspaltung Methoxymethylpentamethylbenzol (8) vom $F_p = 63\text{--}65^\circ\text{C}$, identisch mit einem aus Chlormethylpentamethylbenzol⁽⁷⁾ synthetisierten Produkt. Bei der katalytischen Hydrierung gehen (8) und (9) in (3) über.

Pentamethylcyclopentadien (*10*)^[8] [$K_p = 39\text{--}40^\circ\text{C}/5\text{ Torr}$, λ_{max} (Hexan) = 266; 250; 230 nm ($\log \epsilon = 3,43; 3,42; 3,37$), NMR (CCl_4) $\tau = 9,04$ (d, $J = 7,5\text{ Hz}$), 8,25 (m) und 7,72 (m) im Verhältnis 3:12:1] bildet ein Maleinsäureanhydrid-Addukt vom $F_p = 131\text{--}134^\circ\text{C}$ und ist als Fragmentierungsprodukt von (*7*) aufzufassen, aus dem es bei $120\text{-stündigem Erhitzen}$ mit 0,1-proz. methanolischer Schwefelsäure entsteht.

Eingegangen am 15. März 1968 [Z 772]

[*] Prof. Dr. R. Criegee und Dr. H. Gruner
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] D. M. Lemal u. J. P. Lockensgard, J. Amer. chem. Soc. 88, 5934 (1966).

[2] W. Schäfer, R. Criegee, R. Askani u. H. Grüner, Angew. Chem. 79, 54 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 78 (1967).

[3] H. Hoogveen u. H. C. Volger, Chem. Commun. 1967, 1133.
[4] W. Schäfer u. H. Hellmann, Angew. Chem. 79, 566 (1967);
Angew. Chem. internat. Edit. 5, 518 (1967).

[5] W. Schäfer, persönliche Mitteilung; wir danken Herrn Dr. Schäfer für die Spektren von (4) und (5).

[6] Die entsprechende Chlorverbindung wurde von *H. Hellmann*, *Chimia* 22, 50 (1968), erwähnt. Nach einer persönlichen Mitteilung von *W. Schäfer* (13. März 1968) hat er (7) auf dem gleichen Wege wie wir gewonnen.

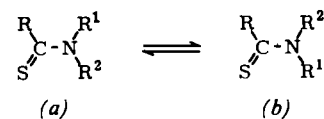
[7] N. C. Deno, P. T. Groves, J. J. Jarnzelski u. M. N. Lugasch, J. Amer. chem. Soc. 82, 4719 (1960).

[8] L. de Vries, J. org. Chemistry 25, 1838 (1960).

Trennung und Eigenschaften der *cis-trans*-Isomeren von *N*-Alkylthioformamiden

Von *W. Walter, E. Schaumann* und *K.-J. Reubke*^[*]

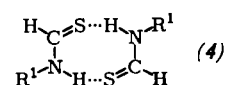
Da das Thioamidsystem durch Mesomerie eingeebnet ist, wird für den Fall $R^1 \neq R^2$ das Auftreten geometrischer Isomere (*a*) und (*b*) möglich.


$$(I), R = R^2 = H, R^1 = CH(CH_3)_2$$
$$(2), R = R^2 = H, R^1 = CH_2-CH(CH_3)_2$$
$$(3), R = R^2 = H, R^1 = CH_2-C_6H_5$$

Die Trennung der Rotationsisomeren gelang in der Thioamidreihe bisher nur bei *N,N*-Dialkyl-Verbindungen^[1] und in der Reihe der sekundären Amide nur beim sterisch stark rotationsbehinderten 2,4,6-Tri-tert.-butylacetanilid^[2]. Für *N*-Alkylthioformamide ($R = R^2 = H$) liegen lediglich ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen des Gleichgewichtszustandes (reine Flüssigkeit oder Lösung in CHCl₃) vor, nach denen außer beim *N*-tert.-Butylthioformamid die sterisch ungünstigere *trans*- bzw. *Z*-Form^[**] gegenüber der *cis*- bzw. *E*-Form^[**] überwiegt^[3,4].

Durch fünfmalige präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel (Merck PF 254) bei -15°C mit Essigester:Hexan:Diäthylamin (4:10:1 v/v) gelang uns jetzt bei (1), (2) und (3) die Isolierung der Formen (a) und (b). Nach Abtrennen vom Kieselgel wurden sie bei (1) und (2) als bräunliche Flüssigkeiten, bei (3) als bräunliche Festkörper erhalten, deren Gehalt am jeweils anderen Isomeren 10 % nicht überstieg. Die Identifizierung erfolgte durch das ^1H -NMR-Spektrum^[3] sowie IR-spektroskopisch anhand der NH-Valenzschwingungsbanden (2×10^{-3} M Lösung in CCl_4). Die Konfigurationen sind bei Raumtemperatur wenig stabil; bei -15°C beträgt die Halbwertszeit der Gleichgewichtseinstellung etwa vier Wochen. Für den Erfolg der Trennung dürfte daher weniger eine hohe Aktivierungsenergie der Rotation als ein deutlicher Polaritätsunterschied der Isomeren ausschlaggebend sein.

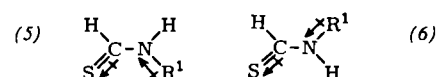
Die IR-Spektren von (a) und (b) unterscheiden sich wesentlich [Film, (3) in KBr]. Hervorzuheben sind die größere Intensität der Thioamid-B-Bande und ihre Verschiebung zu größeren Wellenzahlen bei den E-Isomeren (a) gegenüber den Z-Isomeren (b): bei (a) werden 1555 bis 1565 cm^{-1} , bei (b) 1520 bis 1530 cm^{-1} gefunden. Die im IR-Spektrum der E-Isomeren oberhalb 3000 cm^{-1} gegenüber der Z-Form und dem Gleichgewichtsgemisch auftretenden Veränderungen, vor allem eine neue Bande bei 3070 cm^{-1} , führen wir auf das Vorliegen cyclischer Dimerer vom Typ (4) zurück.



Im UV-Spektrum liegt das Absorptionsmaximum des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges für das E-Isomere (a) jeweils bei größerer Wellenlänge als für das Z-Isomere (b) (276 gegenüber 266 nm, in CHCl_3).

Die Isomeren unterscheiden sich weiterhin in der Geschwindigkeit der Komplexbildung mit Kupferacetat, die nur bei der E-Form (*a*) möglich sein sollte. Tatsächlich erfordert die 50-proz. Umsetzung (Raumtemperatur, CHCl_3) mit (*a*) nur wenige Minuten, mit (*b*) jedoch wegen der vorher erforderlichen Umlagerung etwa zwei Stunden, wie sich UV-spektroskopisch an Hand des Verschwindens der $\pi \rightarrow \pi^*$ -Bande verfolgen läßt.

Das Überwiegen des Z-Isomeren (*b*) im Gleichgewicht läßt sich aufgrund der Bindungsdipole verstehen: bei der Z-Form (*b*) tritt weitgehende Kompensation ein (5), bei der E-Form (*a*) dagegen Addition (6), wodurch (*a*) elektrostatisch ungünstiger werden sollte.



Eine zum Ausgleich dieser Benachteiligung bei der E-Form (a) eintretende stärkere Elektronendelokalisierung innerhalb des Thioamidsystems würde die kurzwellige Verschiebung der Thioamid-B-Bande (größerer C-N-Doppelbindungscharakter) und die bathochrome Verschiebung des $\pi \rightarrow \pi^*$ -Überganges erklären.

Eingegangen am 29. März 1968 [Z 770]

[*] Prof. Dr. W. Walter, cand. chem. E. Schaumann und
Dipl.-Chem. K.-J. Reubke
Chemisches Staatsinstitut, Institut für Organische Chemie
2 Hamburg 13, Papendamm 6

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Sauerstoffradikale und Chemilumineszenz

Von J. Stauff^[*]

Bei sehr vielen Oxidationen mit Wasserstoffperoxid, Hypohalogenit, Ozon, aber auch mit molekularem Sauerstoff treten schwache Chemilumineszenzen auf (10^3 – 10^8 $\text{hv} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{sec}^{-1}$). Diese können auf intermediär entstehende Sauerstoffradikale vom Typ O_2H , O_3H und O_2R (R = organischer Rest) zurückgeführt werden, die bei ihrer Rekombination Sauerstoff im Singulett-Zustand ($^1\Delta$ oder $^1\Sigma$) erzeugen, z.B. $2 \text{O}_2\text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{O}_2 + \text{O}_2^*$ ($\Delta H = -58$ kcal/mol). Der angeregte Sauerstoff kann unter Emission von rotem Licht in den Grundzustand übergehen.

Da aber spektroskopisch auch Emissionen im Wellenlängenbereich 360–580 nm gefunden wurden, müssen auch Prozesse stattfinden, die durch Zusammenstoß zweier angeregter Singulett-Sauerstoffmoleküle ausgelöst werden, wobei sich deren Energien addieren. Gestützt wird diese Ansicht durch eine quadratische Abhängigkeit der Emission von der O_2 -Konzentration bei der durch Cu^{2+} katalysierten Oxidation von Sulfiten mit molekularem Sauerstoff. Da die Geschwindigkeit des Abklingens der Chemilumineszenz, die durch Rekombination von 2 O_2H -Radikalen (aus $\text{Ce}^{4+} + \text{H}_2\text{O}_2$) erzeugt wird, sehr viel größer ist als die Rekombinationsgeschwindigkeit der Radikale selbst, wird der Schluß gezogen, daß Licht erst beim Zusammenstoß zweier einzelner Singulett- O_2 emittiert wird, wobei nicht unbedingt die Bildung eines O_2 - O_2 -Komplexes in statu nascendi erforderlich ist, obwohl die Möglichkeit dazu in anderen Fällen (z.B. $\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{O}_4^* + \text{H}_2\text{O}$) besteht.

O_2H -Radikale lassen sich mit einer Strömungsapparatur ESR-spektrometrisch bestimmen; ihre Reaktionskinetik ist dadurch bekannt. Bei OH^- und daraus entstehenden O_3H -Radikalen (z.B. aus $\text{Ti}^{3+} + \text{H}_2\text{O}_2$) erschwert Komplexbildung mit den erzeugenden Kationen eine quantitative Deutung der ESR-Signale; diese lassen jedoch Zusammenhänge zwischen Radikalreaktionen und Chemilumineszenz erkennen.

Da die blaue Chemilumineszenz ein Indikator für das Auftreten von O_2H - und – bei $\text{pH} > 5$ oder in Lösungsmitteln mit kleiner Dielektrizitätskonstante – O_2^- -Radikalen ist, lassen sich damit leicht Autoxidationen und Einelektronen-Übertragungen auf O_2 verfolgen: bei der kathodischen Reduktion von O_2 , sowie bei Einwirkung von O_2 auf Semichinone und viele andere – auch biologische – Elektronendonatoren. Besonders Komplexe von Schwermetallionen mit Aminosäuren, Proteinen, Nucleotiden und Nucleinsäuren geben in Gegenwart von Cystein und anderen Donatoren ebenso wie natürliche Oxidasen mit O_2 gut meßbare Lichtemissionen, die sich als methodisches Hilfsmittel zur Aufklärung ihrer Reaktionsmechanismen verwenden lassen.

[GDCh-Ortsverband Gießen,
am 30. Januar 1968]

[VB 141]

[*] Prof. Dr. J. Stauff
Institut für Physikalische Biochemie und Kolloidchemie
der Universität
6 Frankfurt am Main 1, Robert-Mayer-Straße 11

[**] Zur Nomenklatur siehe J. E. Blackwood, C. L. Gladys, K. L. Loening, A. E. Petrarca u. J. E. Rush, J. Amer. chem. Soc. 90, 509 (1968).

[1] W. Walter u. G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 669, 66 (1963); W. Walter u. G. Maerten, Liebigs Ann. Chem., im Druck; A. Mannschreck, Angew. Chem. 77, 1032 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 985 (1965).

[2] H. Kessler u. A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. 708, 57 (1967).

[3] W. Walter u. G. Maerten, Liebigs Ann. Chem. 712, 58 (1968).

[4] J. Sandström u. B. Uppström, Acta chem. scand. 21, 2254 (1967).

Kernresonanzuntersuchungen zur Ionenbeweglichkeit in einigen Kupfer(I)-Verbindungen

Von H. Richtering (Votr.) und G. W. Herzog^[*]

In den Hochtemperaturphasen von CuBr und CuJ ist die Kationenbeweglichkeit größer als in wäßrigen Lösungen bei Zimmertemperatur.

An polykristallinem CuBr und CuJ wurden Form und Breite der NMR-Signale von ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{79}Br , ^{81}Br und ^{127}J zwischen -100 und $+500^\circ\text{C}$ untersucht, für ^{63}Cu wurde außerdem die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 bis 330°C bestimmt.

In den kubischen Tieftemperaturphasen ist die Breite aller Signale bei niedrigen Temperaturen konstant (1,5 bis 2,5 G), und man gewinnt aus ihnen zweite Momente ($\approx 1,0$ bis $1,4 \text{ G}^2$), die ziemlich gut mit den aus der Gitterstruktur berechneten übereinstimmen. Zwischen 20 und 150°C nimmt die Breite der Cu-Signale in beiden Verbindungen ab (auf $< 0,4 \text{ G}$), was auf die zunehmende Beweglichkeit der Cu^+ -Ionen mit steigender Temperatur zurückzuführen ist; nach Bloembergen, Purcell und Pound^[1] erhält man bei 100°C für die mittlere Aufenthaltszeit eines Cu^+ -Ions auf seinem Gitterplatz $\tau_{\text{Cu}^+} \approx 5 \cdot 10^{-5}$ sec. Die Halogen-Signale werden im gleichen Bereich zunächst etwas schmaler, dann aber erheblich breiter ($> 5 \text{ G}$). Für Br durchläuft die Breite bei 240°C ein Maximum; dieses liegt für Proben verschiedener Reinheit bei der gleichen Temperatur, ist aber umso ausgeprägter, je mehr zweiwertige Kationen (Cu^{2+} , Cd^{2+}) vorhanden sind. Das Maximum der Signalbreite entspricht einem Minimum von T_1 , hervorgerufen durch Quadrupolwechselwirkung^[2]. Bei 240°C hat demzufolge die mittlere Platzwechselfrequenz der Fehlstellen im Cu-Gitter – welche zur Quadrupolwechselwirkung beitragen – die Größenordnung 10^8 Hz der Larmorfrequenz der Br-Kerne in dem äußeren Magnetfeld (14000 G). Die Cu-Signale werden kurz unterhalb der Umwandlungstemperatur für den Übergang kubisch \rightarrow hexagonal geringfügig breiter. Die Signalbreite wird hier bereits durch T_1 wesentlich beeinflusst; T_1 für ^{63}Cu nimmt von 5–10 msec bei 25°C auf ca. 500 μsec bei 330°C ab. Kurz vor dem Umwandlungspunkt nähert sich also τ_{Cu^+} der reziproken Larmorfrequenz der Cu-Kerne ($1,0 \cdot 10^8 \text{ Hz}$).

In den hexagonalen β -Phasen (CuBr 390 – 470°C ; CuJ 373 bis 410°C) sind die Cu-Signale zuerst breiter, unsymmetrisch und um 0,5 G (CuBr) bzw. um 2 G (CuJ) nach kleinerem Feld verschoben. Die Verschiebung nimmt mit steigender Temperatur ab, die Signale werden symmetrisch und schmaler.

[*] Dr. H. Richtering und Dr. G. W. Herzog
Institut für Physikalische Chemie der Universität
34 Göttingen, Bürgerstraße 50

[1] N. Bloembergen, E. M. Purcell u. R. V. Pound, Physic. Rev. 73, 679 (1948).

[2] F. Reif, Physic. Rev. 100, 1597 (1955).