

[1] Aktivierung organischer Verbindungen durch Einführung von Übergangsmetallatomen. 6. Mitteilung. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. — 5. Mitteilung: Th. Kauffmann, G. Beißner, H. Berg, E. Köppelmann, J. Legler u. M. Schönfelder, *Angew. Chem.* 80, 565 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, Nr. 7 (1968).

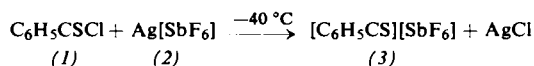
[2] Th. Kauffmann, G. Beißner, E. Köppelmann, D. Kuhlmann, A. Schott u. H. Schrecken, *Angew. Chem.* 80, 117 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7, 131 (1968).

[3] W. Baker, K. M. Buggle, J. F. W. McOmie u. D. A. M. Watkins, *J. chem. Soc. (London)* 1958, 3594.

Erstmalige Synthese eines Thioacylium-Kations

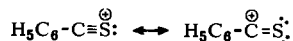
Von E. Lindner und H.-G. Karmann^[*]

Acyliumsalze sind grundsätzlich auf zwei Wegen zugänglich, nämlich durch Umsetzung von Acylfluoriden mit BF_3 ^[1] oder MF_5 ^[2] ($\text{M} = \text{P, As, Sb}$) oder durch Reaktion der wasserfreien Komplexe $\text{Ag}[\text{MF}_6]$ mit Acylchloriden oder -bromiden in polaren und protonenfreien Lösungsmitteln^[2, 3]. Da jedoch außer den rasch polymerisierenden perfluorierten Thioacylfluoriden und -chloriden^[4] keine entsprechenden Thioverbindungen bekannt sind, wurde zunächst das Verhalten des schon seit langer Zeit zugänglichen $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSCl}$ (1) gegenüber $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ (2) in trockenem, flüssigem SO_2 untersucht. Bei Verwendung stöchiometrischer Mengen von (1) und (2) gelingt bei -40°C die Darstellung des Thiobenzoylium-hexafluoroantimonats(v) (3):

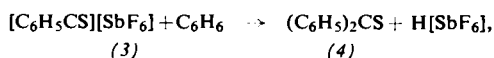


Der extrem hygroskopische, bei Raumtemperatur bemerkenswert beständige Thiokomplex (3) löst sich mit tiefrotbrauner Farbe ausgezeichnet in flüssigem SO_2 und unter Zersetzung in anderen polaren Mitteln wie Aceton oder Alkoholen.

Der ionische Bau von (3), dessen Zusammensetzung durch Elementaranalyse gesichert ist, konnte durch Konzentrations- und temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem SO_2 nachgewiesen werden (Äquivalentleitfähigkeit bei -50°C : $\kappa = 376,5 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\mu = 80,9 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$). Auch das IR-Spektrum beweist, daß (3) als Ionenpaar vorliegt; gegenüber (1), dessen $\nu(\text{C}-\text{S})$ -Bande bei 1250 cm^{-1} erscheint, ist die Absorption der $\text{C}-\text{S}$ -Valenzschwingung im $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}]^+$ -Kation (3) nach kurzen Wellen verschoben ($1332 \text{ (sst)} \text{ cm}^{-1}$). Der Satellit wechselnder Intensität ($s-m$) bei 1355 cm^{-1} dürfte wohl bereits auf eine Zersetzung von (3) zurückzuführen sein, nachdem zur Aufnahme ein dünner Substanzfilm auf AgCl -Fenster aufgetragen werden mußte. Die IR-aktive, dreifach entartete SbF_6^- -Valenzschwingung der Rasse T_{1u} absorbiert erwartungsgemäß bei $673 \text{ (sst)} \text{ cm}^{-1}$. Das $[\text{C}_6\text{H}_5\text{CS}]^+$ -Kation (3) läßt sich damit im wesentlichen durch zwei mesomere Grenzformen beschreiben,



denen etwa gleiche Bedeutung zu kommt, so daß im Mittel etwa eine $\text{C}-\text{S}$ -2,5-fach-Bindung vorliegt. Weitere Grenzformen werden durch Einbeziehung des Benzolkerns in die Mesomerie erhalten. Aus der Delokalisierung der positiven Ladung folgt gleichzeitig eine Stabilisierung des Kations (3). Auch auf rein chemischem Wege wurde der Nachweis erbracht, daß in (3) ein Thiobenzoylium-Kation vorliegt. Setzt man (3) oberhalb 6°C mit wasserfreiem Benzol um und arbeitet die Reaktionsmischung nach den für Friedel-Crafts-Synthesen üblichen Methoden auf, so erhält man Thiobenzophenon (4),



welches IR-spektroskopisch [$\nu(\text{C}-\text{S}) = 1226 \text{ cm}^{-1}$] sowie als 2,4-Dinitrophenylhydrazon ($\text{Fp} = 238^\circ\text{C}$) nachgewiesen werden kann. Bereits hydrolysiertes (4) wurde chromatographisch gereinigt und zu Benzophenon aufgearbeitet [$\nu(\text{C}-\text{O}) = 1666 \text{ cm}^{-1}$; $\text{Fp} = 48^\circ\text{C}$], so daß die Gesamtausbeute ca. 20% betrug.

Bei der beschriebenen Reaktion dürfte es sich um die erste Synthese eines Thioketons nach Friedel-Crafts handeln.

Arbeitsvorschrift:

Thiobenzoylium-hexafluoroantimonat(v) (3): 3,44 g (10 mmol) reinstes $\text{Ag}[\text{SbF}_6]$ (2) werden in ca. 100 ml flüssigem SO_2 gelöst und bei -40°C mit einer Lösung von 1,56 g (10 mmol) $\text{C}_6\text{H}_5\text{CSCl}$ (1) in ebenfalls ca. 100 ml flüssigem SO_2 versetzt, wobei 3 Std. kräftig gerührt wird. Nach dem Filtrieren (G 4) zieht man das Lösungsmittel bei -50°C im Hochvakuum ab. Ausbeute fast 100%.

Thiobenzophenon (4) und Benzophenon: Zu 3,5 g (10 mmol) (3) gibt man bei 6°C überschüssiges Benzol und läßt die Mischung etwa 2 Tage stehen. Nun schüttelt man mit angesäuertem Eiswasser rasch durch, trennt die tiefblaue organische Phase ab und trocknet sie möglichst schnell wieder. Nach dem Abziehen des Benzols im Vakuum kann ein bläuliches Produkt abgetrennt werden, das sich als Thiobenzophenon (4) erweist ($\text{Fp} = 50^\circ\text{C}$). Löst man das zurückbleibende Rohprodukt in Äther und läßt es einige Std. mit Wasser hydrolysieren, so entsteht Benzophenon. Zur chromatographischen Reinigung wurde neutrales Al_2O_3 „Woelm“ benutzt.

Eingegangen am 28. Mai 1968 [Z 794]

[*] Priv.-Doz. Dr. E. Lindner und Dipl.-Chem. H.-G. Karmann Institut für Anorganische Chemie der Universität 8520 Erlangen, Fahrstr. 17

[1] F. Seel, *Z. anorg. allg. Chem.* 250, 331 (1943); 252, 24 (1943).

[2] G. A. Olah, S. J. Kuhn, W. S. Tolgyesi u. E. B. Baker, *J. Amer. chem. Soc.* 84, 2733 (1962).

[3] E. Lindner u. H. Kranz, *Z. Naturforsch.* 20b, 1305 (1965); *Chem. Ber.* 99, 3800 (1966).

[4] W. J. Middleton, US-Pat. 3113936, DuPont; *Chem. Abstr.* 60, 4012 (1964).

¹³C-Untersuchungen von Kohlenstoffskelett-Umlagerungen: Zur „Automerisation“ des Naphthalins

Von H. A. Staab und M. Haenel^[*]

Die Untersuchung von Skelettumlagerungen organischer Verbindungen mit der ¹⁴C-Methode erfordert zur Lokalisierung der Markierung oft eine Folge komplizierter Abbaureaktionen, mit denen Fehlerquellen verbunden sein können. Die Verwendung des ¹³C-Isotops gestattet dagegen — wegen des hier vorhandenen magnetischen Kernmoments — die Markierung an der intakten Molekel direkt zu lokalisieren, und zwar aufgrund a) der ¹³C-NMR-Spektren, b) der ¹³C-Satelliten der ¹H-NMR-Spektren sowie c) der ¹³C-Hyperfeinstruktur von ESR-Spektren (bei Verbindungen, die in Radikale übergeführt werden können).

A. T. Balaban und D. Fărcaşiu^[1] haben aus der Aktivitätsbestimmung von Abbauprodukten gefolgert, daß die Behandlung von [1-¹⁴C]-Naphthalin mit Aluminiumchlorid in Benzol bei 60°C innerhalb von 2 Std. durch Umlagerung des Kohlenstoffskeletts zu einer statistischen Verteilung der ¹⁴C-Markierung über alle zehn Positionen des Naphthalins führe. Wegen der weitreichenden Konsequenzen dieses Befundes haben wir die als „Automerisation“ bezeichnete Reaktion bei ¹³C-markiertem Naphthalin mit den drei genannten Resonanzmethoden unmittelbar nachzuweisen versucht.

[1-¹³C]-Naphthalin wurde in Anlehnung an bekannte Verfahren^[2] auf folgendem Wege dargestellt: 1-Brom-3-phenylpropan ergab über die Grignard-Verbindung mit [¹³C]-