

- [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. Buggie, J. F. W. McOmie u. D. A. M. Watkins*, *J. chem. Soc. (London)* 1958, 3594.

welches IR-spektroskopisch [$\nu(C-S) = 1226 \text{ cm}^{-1}$] sowie als 2,4-Dinitrophenylhydrazone ($F_p = 238^\circ\text{C}$) nachgewiesen werden kann. Bereits hydrolysiertes (4) wurde chromatographisch gereinigt und zu Benzophenon aufgearbeitet [$\nu(C-O) = 1666 \text{ cm}^{-1}$; $F_p = 48^\circ\text{C}$], 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 Ag[SbF₆] (2) werden in ca. 100 ml flüssigem SO₂ gelöst und bei -40 °C mit einer Lösung von 1,56 g (10 mmol) C₆H₅CSCl (1) in ebenfalls ca. 100 ml flüssigem SO₂ 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 angeäußertem Eiswasser rasch durch, trennt die tiefblaue organische Phase ab und trocknet sie möglichst schnell wieder. Nach dem Abziehen des Benzols im Vakuum kann ein blauviolettes Produkt abgetrennt werden, das sich als Thiobenzophenon (4) erweist ($F_p = 50$ °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 Kohlenstoffskelletts Umlagerungen: Zur „Automerisation“ des Naphthalins

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

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

A. T. Balaban und D. Fărcașiu^[11] haben aus der Aktivitätsbestimmung von Abbauprodukten gefolgt, daß die Behandlung von $[1-^{14}\text{C}]$ -Naphthalin mit Aluminiumchlorid in Benzol bei 60°C innerhalb von 2 Std. durch Umlagerung des Kohlenstoffskeletts zu einer statistischen Verteilung der ^{14}C -Markierung über alle zehn Positionen des Naphthalins führe. Wegen der weitreichenden Konsequenzen dieses Befundes haben wir die als „Automerisation“ bezeichnete Reaktion bei ^{13}C -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]-

denen etwa gleiche Bedeutung zu kommt, so daß im Mittel etwa eine C-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).

