

7. Auch an die Fixierung des Carboxylen des Peptids an einen polymeren Träger durch kovalente Bindung [57, 63, 64], die unter schonenden Bedingungen wieder gelöst werden kann, muß gedacht werden. Bei der automatischen Edman-Methode ist der Träger das Restmolekül selbst, das gegen Ende extrahiert wird.

[63] R. A. Laursen, J. Amer. chem. Soc. 88, 5344 (1966).

[64] G. R. Stark, Federat. Proc. 24, 225 (1965).

[65] W. R. Gray, Nature (London) 220, 1300 (1968).

8. Einen neuen interessanten Beitrag zur Strategie der Sequenzanalyse bildet die von Gray [65] vorgeschlagene Simultananalyse von Peptidgemischen. Nach dieser Methode wäre die gleichzeitige automatische Analyse eines aus zehn oder mehr Peptiden unterschiedlicher Sequenz bestehenden Gemisches möglich, wodurch sich der Zeitaufwand bei der Aufklärung von Primärstrukturen erneut drastisch reduzieren ließe.

Eingegangen am 13. Mai 1969, ergänzt am 17. Februar 1970 [A 751]

## Die differentialkalorimetrische Untersuchung der Reaktivität instabiler Verbindungen

Von Erhard Koch<sup>[\*]</sup>

Der Nachweis instabiler Zwischenprodukte bei chemischen, photo- und strahlenchemischen Lösungsreaktionen kann durch Anwendung thermoanalytischer Methoden stark erleichtert werden. Besondere Vorteile bietet die Differential-Thermoanalyse (DTA), weil sie eine schnelle und einfache Untersuchung, gegebenenfalls ab ca.  $-150^{\circ}\text{C}$  über einen großen Temperaturbereich gestattet. Dadurch werden unter Normalbedingungen unmeßbar schnell aufeinanderfolgende Prozesse wegen ihrer verschiedenen Temperaturabhängigkeit voneinander getrennt. Die hohe Empfindlichkeit der Methode erlaubt auch das Arbeiten in stark verdünnten Lösungen und damit die Beschränkung auf monomolekulare Prozesse. – Am Beispiel der photochemisch zugänglichen instabilen ozonidartigen Epidioxydihydrofurane wird die Eignung der Methode zur Bestimmung energetischer und kinetischer Daten gezeigt.

### 1. Einleitung

Chemische Reaktionen in Lösung sind meist aus mehreren Einzelprozessen zusammengesetzt, die teils parallel, teils nacheinander ablaufen. Für die grundsätzliche Richtigkeit eines angenommenen Reaktionsmechanismus ist der Nachweis eines erwarteten Zwischenproduktes der stärkste Hinweis, jedoch ist die präparative Isolierung intermediär auftretender Substanzen meist schwierig. Dies gilt vor allem für strahlen- und photochemische Reaktionen, bei denen sich die unmittelbar an die elektronische Anregung anschließenden Prozesse wegen ihrer großen Geschwindigkeit der direkten Untersuchung entziehen.

Durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen können auch in diesen Fällen instabile Zwischenprodukte zugänglich werden, wenn ihre Weiterreaktion wesentlich höhere Aktivierungsenergien als ihre Bildung erfordert. Auch bei photochemischen Prozessen, deren erste Propagationsschritte nur minimale Aktivierungsenergien aufweisen<sup>[1-3]</sup>, gelingt es oft – gegebenen-

falls bei extrem tiefen Temperaturen – Zwischenverbindungen abzufangen<sup>[4-7]</sup>.

In der Praxis wird der Versuch, instabile Substanzen bei tiefen Temperaturen zu isolieren und zu identifizieren, aber noch zusätzlich erschwert: Einerseits verursacht jede Anreicherung reaktiver Substanzen eine Zunahme bimolekularer Prozesse, bei denen sich die Substanzen weiter verändern, andererseits ist aber ein Nachweis bereits in der Lösung häufig problematisch, weil die gängigen Methoden, z. B. NMR-, IR- und UV-Spektroskopie, nicht immer selektiv genug sind und auch Lösungsmittel, Katalysatoren, Sensibilisatoren und Ausgangsprodukte erfassen.

Diese Schwierigkeiten entfallen, wenn man zunächst nicht die Zwischenprodukte selbst, sondern ihre Reaktionen in Lösung untersucht. Da praktisch jede Reaktion Wärme abgibt oder verbraucht, läßt sich die Temperaturänderung als allgemeines meßtechnisches Kriterium verwenden. Wird also die Lösung eines instabilen Zwischenproduktes stetig erwärmt, so überlagern sich Temperaturänderungen, die für die Reaktionen des Zwischenproduktes charakteristisch sind. Umgekehrt deutet das Ausbleiben thermischer Effekte bei dieser Untersuchung darauf hin, daß kein instabiles Produkt vorhanden war.

- [4] G. O. Schenck u. D. E. Dunlap, Angew. Chem. 68, 248 (1956).  
[5] E. Koch u. G. O. Schenck, Chem. Ber. 99, 1984 (1966).  
[6] E. Koch, Chemie-Ing.-Techn. 41, 916 (1969).  
[7] G. O. Schenck u. R. Steinmetz, Chem. Ber. 96, 520 (1963).

[\*] Dr. E. Koch  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,  
Abt. Strahlenchemie  
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34-36

[1] J. G. Calvert u. J. N. Pitts jr.: Photochemistry. Wiley, New York 1966, S. 645ff.

[2] E. Koch, Tetrahedron 24, 6295 (1968).

[3] E. Koch, Tetrahedron 23, 1747 (1967).

Dieses ist aber die Methode der Differential-Thermoanalyse (DTA), die seit ihrer Entdeckung durch *le Chatelier* (1887), *Callendar* (1897) und *Stansfield* (1898) in steigendem Maße bei Untersuchungen physikalischer und chemischer Probleme angewendet wird [8–12]. Dabei standen zunächst Arbeiten mit festen Proben auf den Gebieten der Geologie, Mineralogie, Keramik, Metallurgie und der anorganischen Chemie im Vordergrund. Durch Einführung spezieller Thermoelemente konnten später die Untersuchungstemperaturen auf über 2000 °C gesteigert werden [13]. Die Erweiterung des Arbeitsbereiches auch nach tiefen Temperaturen [14–17] eröffnete ebenfalls neue Anwendungsbereiche.

Bei der Untersuchung flüssiger Systeme war eine Annäherung an die Untersuchungstechnik der isothermen Kalorimetrie möglich; dies ließ wegen der hier erreichbaren Temperaturhomogenität übersichtlichere Verhältnisse als in fester Phase erwarten. Bei ausreichender Durchmischung konnten Meßkurven erhalten werden, die es gestatteten, neben den thermochemischen Daten auch Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten in einem weiten Temperaturbereich (über 100 °C) und damit Aktivierungsenergien und Frequenzfaktoren zu ermitteln [18–21].

Dank der Weiterentwicklung der Temperaturmeß- und Registriertechnik ließ sich die Empfindlichkeit von DTA-Anordnungen steigern, so daß heute Umwandlungen von  $< 10^{-7}$  mol einer Substanz in einer kleinen Probe einer  $10^{-4}$  M Lösung eindeutig zu erkennen sind [22–24]. Im Gegensatz zu konventionellen isothermen Methoden, deren Anwendung mehrere Tage erforderte, ermöglicht die DTA-Methode die Bestimmung von Reaktionsenthalpie, Aktivierungsenergie und Entropie einer Reaktion in wenigen Stunden und aus einem einzigen Versuch, allerdings gegebenenfalls

- [8] *H. le Chatelier*, Bull. Soc. franç. Minéralog. 34, 839 (1887).
- [9] *H. le Chatelier*, Z. physik. Chem. 1, 396 (1887).
- [10] *Y. Chiang u. W. J. Smothers*, J. chem. Educat. 29, 308 (1952).
- [11] *D. Schultz*: Differentialthermoanalyse. Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- [12] *C. B. Murphy*, Analytic. Chem. 32, 168 R (1960).
- [13] *P. Budnikov u. S. G. Tresvatskii*, Ceramic. Abstr. (Sonderteil in J. Amer. ceram. Soc.) 1956, 125; Refractories (USSR) (engl. Übersetzung von Ognepuprov) 20, 166 (1953); Chem. Abstr. 50, 4699 (1956).
- [14] *J. Jaffray*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 224, 1346 (1947).
- [15] *E. M. Barrall, J. F. Gernert, R. S. Porter u. J. F. Johnson*, Analytic. Chem. 35, 1837 (1963).
- [16] *M. M. Markowitz u. D. A. Boryta*, Analytica chim. Acta (Amsterdam) 31, 3971 (1964).
- [17] *A. K. Mal'tsev*, Trudy Mosk. Chim. Technol. Inst. 1963, 44; Chem. Abstr. 62, 8682 (1965).
- [18] *G. Wada*, J. chem. Soc. Japan, pure chem. Sect. (Nippon Kagaku Zasshi) 81, 1656 (1960); Chem. Abstr. 55, 6994 (1961).
- [19] *H. J. Borchardt u. F. Daniels*, J. Amer. chem. Soc. 79, 41 (1957).
- [20] *P. Baumgartner u. P. Duhaut*, Bull. Soc. chim. France 1960, 1187.
- [21] *F. Becker u. F. Spolink*, Z. physik. Chem. (N. F.) 26, 1 (1960).
- [22] *C. Eyraud*, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 238, 1511 (1954).
- [23] *R. Charuel u. Ph. Traynard*, J. Chim. physique 52, 441 (1955).
- [24] *E. Koch*, Chemie-Ing.-Techn. 37, 1004 (1965).

mit einer Einbuße an Genauigkeit bei der Reaktionsenthalpie. Für eine schnelle grundsätzliche Information sind diese Werte jedoch oft genügend genau.

Diese Eigenschaften der DTA-Methode prädestinieren sie für die Untersuchung der Wärmebeständigkeit chemischer Verbindungen auch in verdünnten Lösungen und eröffnen neue Chancen zum Nachweis intermedialer Zwischenprodukte. Besonders günstige Voraussetzungen für eine thermoanalytische Erforschung bieten photochemische Prozesse, weil hier das Energiegefälle zwischen Ausgangs- und Endprodukten besonders groß ist.

## 2. Meßtechnik

Bei der DTA-Analyse wird die zu untersuchende Probe von einer Temperatur ab, bei der noch keine Reaktion eintritt, stetig erwärmt. Die Temperatur der Probe wird direkt sowie simultan als Differenz zu der einer indifferenten, thermisch gleichwertigen Vergleichsprobe registriert [10, 11, 25]. Durch geeignete Konstruktion kann erreicht werden, daß eine DTA-Apparatur einerseits noch ein brauchbares adiabatisches Kalorimeter ist (Idealfall: kein Wärmeaustausch mit der Umgebung), andererseits aber das untersuchte System doch dem von außen aufgezwungenen Temperaturgang (Idealfall: beliebig guter Wärmeaustausch mit der Umgebung) schnell genug folgt. Da beide Forderungen einander widersprechen, kann jedes Gerät nur ein Kompromiß sein.

Erstrebenswert schien uns eine Konstruktion, bei der die beiden Systeme — das äußere, dessen Temperaturgang vorgegeben werden kann, und das innere, das untersucht werden

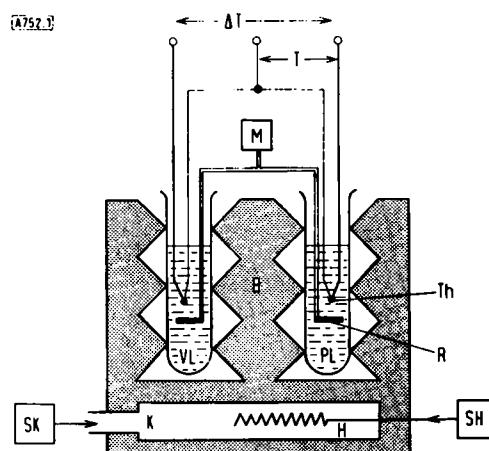


Abb. 1. Anordnung für Differential-Thermoanalysen in Lösung (schematisch). B = Temperierblock; H = Heizung; K = Kühlmittel-Eingang; M = Hubmagnet; PL = Probelösung; R = Rührer; SH = Steuergerät für Heizung; SK = Steuergerät für Kühlung; VL = Vergleichslösung; T = absolute Temperatur (°K);  $\Delta T$  = Temperaturdifferenz (Grad); Th = Thermoelemente.

soll — thermisch so klar getrennt sind, daß beide je eine einheitliche Temperatur haben. Bewährt hat sich eine Anordnung (Abb. 1), die formal ähnlich wie eine Apparatur zur kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung arbeitet [24]. Ihre Merkmale sind:

1. ein gleichmäßig temperierter, thermisch isolierter Aluminiumheizblock mit zwei Reagensgläsern für je 5 ml Probe und Vergleichslösung;
2. ein schlechter, aber definierter Wärmeübergang zwischen Gläsern und Block durch variierbare PVC-, Cr-Ni-Stahl oder Teflon-Einsätze;

[25] Siehe [11], dort S. 117 ff.

3. gleichmäßige Thermostatisierung von Probe und Vergleichsprobe durch Teflon-Rührscheiben, die mit einem impulsgesteuerten Hubmagneten bewegt werden;

4. sehr genaue Messung der Temperaturdifferenz (auf wenige tausendstel Grad, Thermoelemente Kupfer-Konstanten, Schreiber mit kleinstem Meßbereich 50  $\mu$ V) [24, 26].

Zur Abkühlung von Geräten bis auf  $\approx -150^\circ\text{C}$  sowie zur Thermostatisierung bis zum Beginn des Aufheizens eignen sich z. B. fein dosierte Eingaben von flüssigem Stickstoff oder von gasförmigem Kalt-Stickstoff.

Die Heizung sollte in einem weiten Bereich variiert sein. Regel-Vorrichtungen zur Erzielung einer zeitlich konstanten Temperaturerhöhung sind für die Auswertung bequem, da sie das Einhalten von Standardbedingungen erlauben.

### 3. Auswertung registrierter Kurven

Als Ergebnis von DTA-Messungen liegt in der Regel der zeitliche Verlauf der Temperaturdifferenz (Thermogramm) vor.

Sobald das kontinuierlich erwärmte, zu untersuchende System Temperaturen erreicht, bei denen eine exotherme (endotherme) Reaktion beginnt, stellt sich eine endliche Temperaturdifferenz ein, die bis zu einem Maximalwert (Minimalwert) steigt (sinkt) und nach der Reaktion wieder auf Null zurückgeht (Abb. 2a). Dies beruht auf einer Konkurrenz zwischen der durch die Reaktion erzeugten (verbrauchten) Wärme und dem Wärmeaustausch mit der Umgebung. Der zeitliche Verlauf einer DTA-Kurve erlaubt daher Rückschlüsse auf die Kinetik der zugrundeliegenden Reaktion, während sich aus dem thermischen Gesamteffekt die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  ableiten lässt. Quantitativ gilt [27–29]:

$$\Delta H = c \cdot Q_T / n_0 \int_0^\infty \Delta T \, dt \quad (1)$$

Hier ist  $\Delta T$  die als Funktion der Zeit  $t$  registrierte Temperaturdifferenz zwischen Proben- und Vergleichsgefäß (Abb. 2a),  $n_0$  die Molzahl der reagierenden Substanz,  $Q_T$  der Wärmeinhalt des gesamten Probensystems und  $c$  eine Zellenkonstante, die das Wärmeübergangsverhalten des Systems beschreibt.

Während sich bei einem adiabatischen Kalorimeter die Wärmetönung aus dem Wärmeinhalt und der auf die Zeit  $t = 0$  extrapolierten Temperaturdifferenz gegenüber dem Ausgangszustand ergibt, ist bei der DTA-Analyse die Fläche zwischen Kurve und Abszissenachse interessant. Der Wärmeübergang, der bei einem Kalorimeter nur zur Korrektur des Enthalpiewertes berücksichtigt wird, ist bei der DTA-Analyse zum Hauptfaktor geworden.

[26] B. Jankowsky, Silikattechnik (1) 17, 20 (1966); Chem. Abstr. 65, 1358f (1966).

[27] J. L. H. Berkelhamer u. S. Speil, Mine Quarry Engng. 10, 273 (1945); Chem. Abstr. 40, 2378 (1946).

[28] J. L. Kulp u. P. F. Kerr, Amer. Mineralogist 34, 839 (1949).

[29] P. F. Kerr, J. L. Kulp u. P. K. Hamilton, API Projekt 49, Preliminary Report No. 3, Columbia University 1–48 (1951); Ceram. Abstr. 1952, 117.

Bei konstanter Aufheizgeschwindigkeit (linear steigende Temperatur im Vergleichsgefäß, s. Abb. 2b) gilt annähernd für die Reaktionsordnung:

$$m \approx 1.26 \sqrt{b/a} \quad (2)$$

wobei  $a$  und  $b$  durch die Wendetangenten der DTA-Kurve festgelegt sind [11, 30, 31] (Abb. 2a).

Für eine irreversible Reaktion kann man schließlich noch die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für jeden Punkt des Thermogramms, somit also für jede Temperatur des Untersuchungsbereiches, entnehmen [19, 24, 31–36]:

$$k [T(t)] = \left[ \frac{V |\Delta H|}{Q_T} \right]^{m-1} \frac{c \cdot \Delta T + \frac{d \Delta T}{dt}}{\left[ c \int_1^\infty \frac{\Delta T}{dt} dt - \Delta T \right]^m} \quad (3)$$

$V$  = Volumen der Probelösung

Daraus ergeben sich nach der Arrhenius-Gleichung Aktivierungsenergie  $\Delta E$  und Reaktionsentropie  $\Delta S$ . Das logarithmische Auftragen der  $k$ -Werte gegen  $1/T$  erlaubt auch eine Kontrolle der nach Gl. (2) nur annähernd zu bestimmenden Reaktionsordnungen, da sich nur bei richtig angenommener Ordnung eine Gerade ergeben kann.

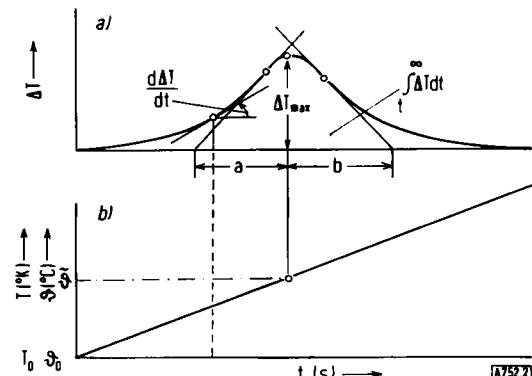


Abb. 2. a) Schematischer Verlauf einer DTA-Kurve. — b) Temperaturverlauf im Vergleichsgefäß.

Der Wärmeinhalt  $Q_T$  des Probensystems setzt sich additiv zusammen aus dem Wasserwert von Gefäß, Rührer und Thermoelement sowie dem Wärmeinhalt von Probe- und Vergleichslösung. Den Wasserwert erhält man aus Mischversuchen mit Flüssigkeiten verschiedener Temperatur oder durch Verfolgen einer Reaktion bekannter Wärmetönung, z. B. einer Neutralisation. Sehr bequem ist auch die Eichung durch elektrisches Heizen. Die spezifische Wärme verdünnter Lösungen ist praktisch ebenso groß wie die des reinen Lösungsmittels, die aus Tabellen für verschiedene Temperaturen entnommen werden kann. Falls die untersuchte Reaktion innerhalb eines ausreichend geringen Temperaturintervalls

[30] H. E. Kissinger, J. Res. nat. Bur. Standards 57, 217 (1956); Chem. Abstr. 51, 3258 (1957).

[31] H. E. Kissinger, Analytic. Chem. 29, 1702 (1957).

[32] R. Perron u. A. Mathieu, Z. analyt. Chem. 214, 200 (1964).

[33] B. G. Rabovskii, V. M. Kogan u. A. A. Furman, Z. fiz. Chim. 38, 2895 (1964); Chem. Abstr. 62, 7160 (1965).

[34] R. L. Reed, L. Weber u. B. S. Gottfried, Ind. Engng. Chem., Fundamentals 4, 38 (1965); Chem. Abstr. 62, 7158 (1965).

[35] L. Reich, J. inorg. nuclear Chem. 28, 1329 (1966).

[36] D. S. Thompson, Ind. Engng. Chem., Fundamentals 5, 286 (1966).

(< 30 °C) abläuft, kann sie auf die Temperatur im Maximum der DTA-Kurve bezogen werden.

Die Zellenkonstante  $c$  ist der effektiven Wärmeleitfähigkeit zwischen dem inneren zu untersuchenden System und dem äußeren temperaturbestimmenden System direkt, dagegen der spezifischen Wärme (des inneren Systems) umgekehrt proportional [28, 29]. Zu ihrer Bestimmung füllt man z. B. Proben- und Vergleichsglas mit gleichen Mengen des vorgesehenen Lösungsmittels, erwärmt nach Temperaturausgleich wenig über die konstant gehaltene Temperatur des äußeren Systems und wartet, bis sich die Temperaturdifferenz ausgeglichen hat. Die Zellenkonstante ergibt sich nun aus der auf die Zeit  $t = 0$  extrapolierten Temperaturdifferenz und der Gesamtfläche über der Abszisse [Gl. (5a)] oder aber an jedem beliebigen Punkt der Kurve aus ihrer zeitlichen Änderung [Gl. (5b)].

$$c = -[\Delta T]_0 / \int_0^\infty \Delta T \, dt \quad (5a)$$

$$c = -\frac{1}{[\Delta T]_t} \left[ \frac{d \Delta T}{dt} \right]_t \quad (5b)$$

#### 4. Allgemeines zur Anwendung auf Reaktionen in Lösung

Einfache Informationen über den Ablauf der untersuchten Reaktion lassen sich bereits aus der Form der Thermogramme erhalten (Abb. 3).

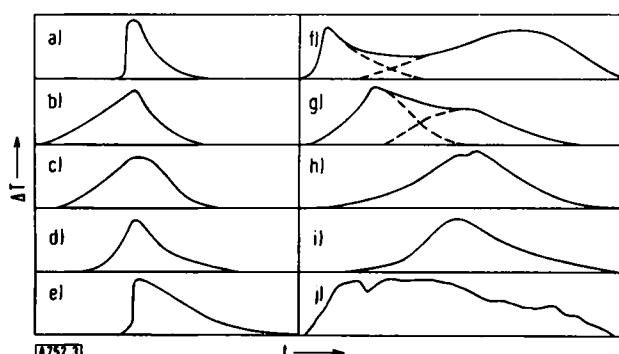


Abb. 3. Beispiele verschiedenartiger DTA-Kurven (bei linearer Temperaturänderung). a) Unmeßbar schnelle Reaktion  $A + B \rightarrow AB$ ; Start durch zweite Komponente oder Katalysator. b) Reaktion 0. Ordnung, z. B. heterogen katalysiert (Start durch Katalysator). c) Reaktion 1. Ordnung  $A \rightarrow B (+C)$ . d) Reaktion 2. Ordnung  $A \xrightarrow{+A} B (+C)$ . e) Polykondensation  $A \xrightarrow{+A} B \xrightarrow{+A} C \xrightarrow{+A} \dots$  usw. f) Reaktionsfolge  $A \xrightarrow{+B} C \xrightarrow{-x_1} D$ , trennbar. g) Reaktionsfolge wie f), schlecht trennbar. h) Reaktionsfolge wie f), nicht trennbar. i) Parallelreaktionen 1. und 2. Ordnung  $A \xrightarrow{+A} B (+D)$ . j) Viele Parallel- und Folgereaktionen.

Zunächst ist oft eine Voruntersuchung notwendig, um zu klären, ob der beobachtete Effekt durch einen chemischen oder physikalischen Prozeß verursacht wird. So ergeben z. B. Phasenumwandlungen ebenfalls Temperaturänderungen (vgl. Schema 1). Solche Störungen sind durch Wiederholung der DTA-Analyse mit derselben Probe zu erkennen; sie unterbleiben meist bei genügender Verdünnung.

Für verdünnte Lösungen kann als Vergleichslösung meist das reine Lösungsmittel verwendet werden. Sind höhere Konzen-

trationen der Reaktanden notwendig, so muß man der Vergleichsprobe die entsprechende Menge einer Substanz zusetzen, die in ihren physikalischen Daten (Löslichkeit, spez. Wärme, Dampfdruckniedrigung) möglichst den Mittelwerten zwischen Ausgangs- und Endprodukten entspricht.

Läuft während der Messung nur eine Reaktion ab, so erhält man auch nur ein Maximum der DTA-Kurve, und die Reaktionsordnung ergibt sich aus den Wendetangentialen (Typen a–d in Abb. 3). Umgekehrt kann man jedoch nicht aus dem Auftreten eines einzigen Maximums auf das Vorliegen nur einer Reaktion schließen.

Erhält man bei nur einem Maximum eine ganzzahlige Reaktionsordnung  $m$ , so ist – bei linearem Verlauf von  $\ln k$  mit  $1/T$  – auch eine exakte kinetische Auswertung möglich. Die erste Abschätzung von Enthalpien, Geschwindigkeitskonstanten und Aktivierungsenergien gelingt bei konstant gehaltener Aufheizgeschwindigkeit  $\dot{\vartheta}$  bereits aus der Höhe des  $\Delta T$ -Maximums ( $\Delta T_{\max}$ ) und der Temperatur der Vergleichslösung zur Zeit dieses Maximums ( $\vartheta$ , im folgenden als „Reaktionstemperatur“ bezeichnet), die zur schnellen Charakterisierung und zum Vergleich verschiedener Thermogramme besonders geeignet sind. Quantitativ gilt für die Reaktionsenthalpie  $\Delta H$  einer Reaktion erster Ordnung in gut durchmischten Lösungen [37]:

$$\Delta H \approx 0.034 c \cdot \Delta T_{\max} / (n_0 \cdot \dot{\vartheta}^{0.6}) \quad (6)$$

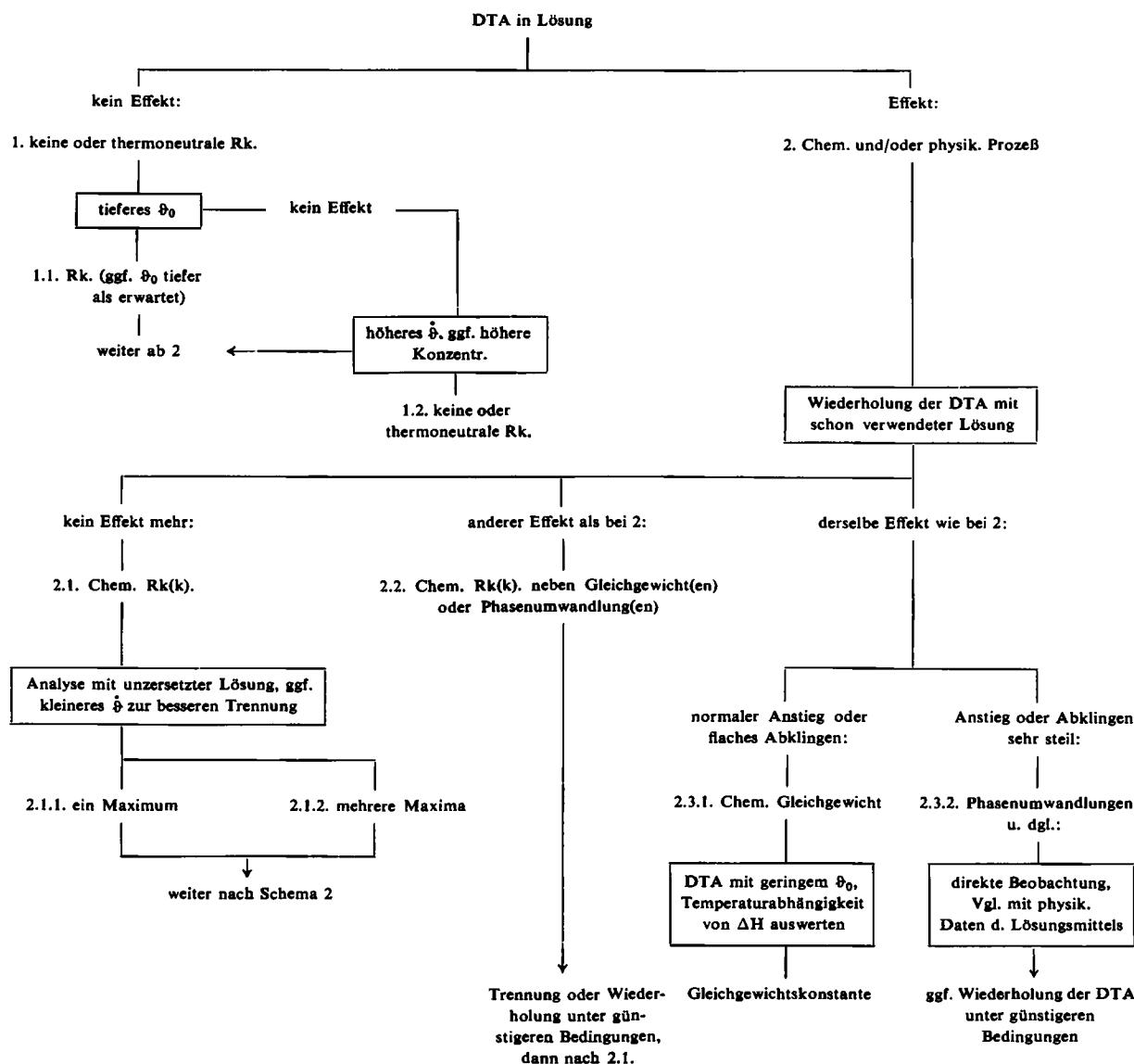
An vielen Beispielen konnte gezeigt werden [24, 37], daß sich unter den gleichen Bedingungen für  $\dot{\vartheta} = 1.5 \text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$  am Maximum Geschwindigkeitskonstanten von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ergeben. Bei einem Frequenzfaktor von  $10^{13} \text{ s}^{-1}$  läuft eine solche Reaktion unabhängig von der Reaktionsenthalpie etwa  $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$  unterhalb  $\dot{\vartheta}$  mit einer Halbwertszeit von einer Stunde ab.

Das Vorliegen gebrochener Reaktionsordnungen deutet auf Parallelreaktionen verschiedener Ordnung oder auf Reaktionsfolgen, bei denen wiederholte Kondensations von Zwischenprodukten mit dem Ausgangsprodukt auftreten können. In diesen Fällen muß der Kurventyp von der Konzentration abhängen, wodurch sich Parallelschritte separieren lassen (vgl. Schema 2).

Mehrere Maxima in der DTA-Kurve sind immer ein Beweis für mindestens gleich viele Reaktionen. Eine verlässliche quantitative Auswertung ist möglich, wenn sich die zu den einzelnen Prozessen gehörenden Flächen nur geringfügig überlappen oder – bei stärkerer Überlappung – die Wärmetonungen und Reaktionsordnungen der Einzelprozesse bekannt sind (vgl. Abb. 3, Typ f und g). Eine detaillierte mechanistische Untersuchung erfordert eine systematische Änderung der Parameter der DTA-Analyse (Aufheizgeschwindigkeit  $\dot{\vartheta}$  [24, 30, 31, 38], Starttemperatur  $\vartheta_0$  und gegebenenfalls Zusammensetzung der Vergleichslösung) und der Zusammensetzung der Probe. Weitere diagnostische Möglichkeiten ergeben sich durch vorübergehende Unterbrechung der Analysen, um gerade vorhandene

[37] E. Koch, unveröffentlicht.

[38] F. H. Stroß u. S. T. Abrams, J. Amer. chem. Soc. 73, 2825 (1951).



Schema 1. Vorprüfung unbekannter Systeme durch DTA. Rk. = Reaktion,  $\theta$  = Temperatur ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $\theta_0$  = Starttemperatur ( $^{\circ}\text{C}$ ),  $\dot{\theta}$  = Aufheizgeschwindigkeit ( $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ).

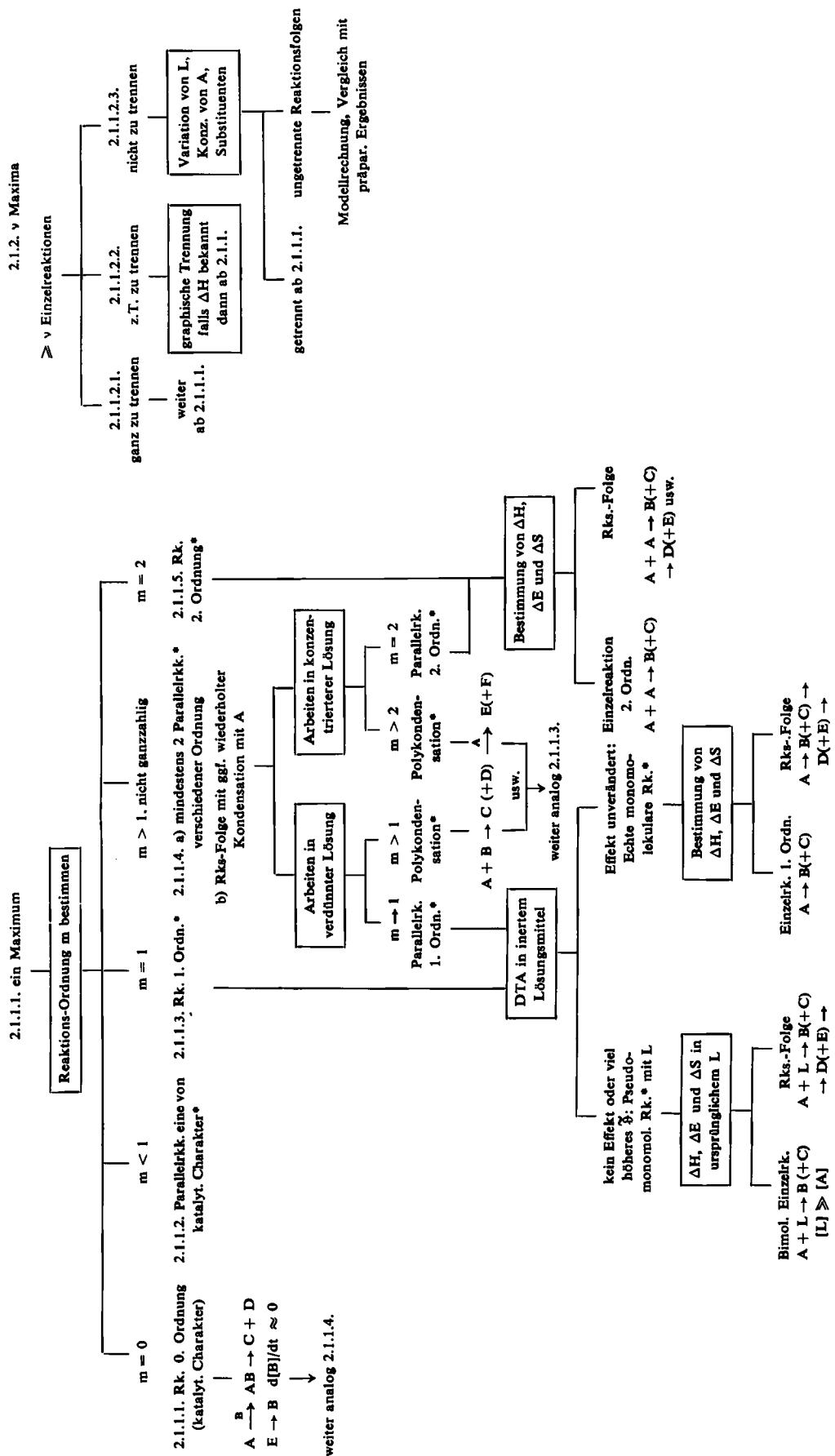
Zwischenprodukte bei konstant gehaltener Blocktemperatur mit zugesetzten Substanzen reagieren zu lassen. Erst danach wird die Temperatur weiter erhöht. Ein Beispiel für die kombinierte Anwendung isothermer und nichtisothermer Methoden ist die Diazotierung eines aromatischen Amins bei  $0^{\circ}\text{C}$  (Bestimmung von  $\Delta H$ ; Typ a in Abb. 3) und die anschließende, zum Phenol führende Stickstoffabspaltung bei kontinuierlicher Erwärmung (Bestimmung von  $\Delta H$ ,  $\Delta E$  und  $\Delta S$ ; Typ c in Abb. 3). Die so ermittelten thermodynamischen Größen stimmen mit den durch konventionelle Methoden erhaltenen gut überein<sup>[19, 24, 39]</sup>. Bei der Untersuchung unbekannter Systeme sind zunächst die nichtisothermen Methoden<sup>[40]</sup> vorzuziehen, da nur sie eine universelle Prüfung auf Folgereaktionen erlauben. Die Schemata 1 und 2 sollen zeigen, daß man häufig mit geeigneten DTA-Programmen, ohne

[39] L. Crossley, R. H. Kienle u. C. H. Benbroek, J. Amer. chem. Soc. 62, 1400 (1940).

[40] K. H. van Heek u. H. Jüntgen, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 72, 1223 (1968).

Anwendung anderer Methoden, den Reaktionsablauf erkennen kann. Wenn sich die Prozesse trennen lassen, erlauben die ermittelten Reaktionsenthalpien nach dem Heßschen Wärmesatz in vielen Fällen eine Zuordnung der untersuchten Reaktionen zu einem vermuteten Mechanismus. Die Inkremente für die Bildungsenergien unterscheiden sich bis  $-80^{\circ}\text{C}$  höchstens um wenige Kilokalorien von den Standardwerten bei  $+20^{\circ}\text{C}$ . Bei Photoreaktionen sind überdies meist die Unterschiede von Solvations- und Verdampfungswärmen zwischen Ausgangs- und Endprodukten im Vergleich mit dem insgesamt erzeugten Energiegefälle relativ unerheblich, so daß hier die besten Resultate zu erwarten sind.

Ist eine Trennung der Prozesse unmöglich, z. B. bei einer monomolekularen Reaktionsfolge mit geschwindigkeitsbestimmender Startreaktion, so ist die erhaltene Reaktionsenthalpie dem Gesamtprozeß zuzuordnen. Die ermittelte Aktivierungsenergie und die Reaktionsentropie sind jedoch nur auf den ersten Prozeß zu beziehen. Der Nachweis eines Zwischenproduktes und



**Schema 2. Prüfung unbekannter Systeme durch DTA.**

**A** = eingesetzte instabile Substanz; **L** = Lösungsmittel. **Rk.** = Reaktion, \*ggf. mit Folgereaktion(en) die schnell gegen die Startreaktion ist (sind).

$\beta$  = Temperatur der Vergleichslösung bei  $\Delta T_{\text{max}}$  (Reaktionstemperatur).

die Bestimmung seiner Aktivierungsgrößen sind dann nur möglich, wenn es auch aus einer anderen instabilen Ausgangssubstanz erzeugt werden kann, die bei viel tieferer Temperatur und auch dann noch schneller als das Zwischenprodukt zerfällt.

Bei komplexen, nur zum Teil trennbaren Reaktionen kann die DTA erst in Verbindung mit präparativen sowie mit anderen diagnostischen Methoden und mit einer mathematischen Analyse der Kurven durch Computer zu einer weitgehenden Aufklärung führen.

## 5. Untersuchung photochemischer Reaktionen

Bringt man die zur Einleitung einer Reaktion erforderliche Energie als Licht in das System, so entstehen zunächst biradikalische Anregungsprodukte, die häufig zu schnellen Folgeprozessen mit nichtradikalischen Komponenten befähigt sind und dabei weitere biradikalische Produkte liefern. In vielen Fällen sind die Aktivierungsenergien solcher Folgereaktionen so gering, daß die Zwischenprodukte auch bei tiefsten Temperaturen noch unmeßbar schnell entstehen [1].

In dieser Art verlaufen die photosensibilisierten  $O_2$ -Cycloadditionen an Diene und Olefine [2, 41–48], aber auch die direkte Photolyse von Diazomethan, Alkylaziden und Stickstoffwasserstoffsäure [3, 7, 49, 50], weniger deutlich die photosensibilisierte Synthese von 1,2-Dioxacyclohexanen und Cyclobutanen [51–57]. Solche Prozesse stehen im Gegensatz zu den viel stärker temperaturabhängigen Photoreaktionen, bei denen monoradikalische Zwischenstufen auftreten, wie die photosensibilisierte, durch eine Dehydrierung eingelei-

[41] G. O. Schenck, Naturwissenschaften 35, 28 (1948).

[42] G. O. Schenck in: Naturwissenschaft und Medizin in Deutschland 1939–1946 (First Rev. of German Science) 37 (1948); Präparative organische Chemie, Teil II: Reaktionen mit molekularem Sauerstoff. Dieterichsche Verlagsbuchhandlung, Wiesbaden 1948, S. 167ff.

[43] G. O. Schenck, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 855 (1952).

[44] G. O. Schenck, K. G. Kinkel u. E. Koch, Naturwissenschaften 41, 452 (1954).

[45] G. O. Schenck u. E. Koch, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 170 (1960).

[46] A. Schönberg, G. O. Schenck u. O.-A. Neumüller: Präparative organische Photochemie. Springer, Berlin 1968, 2. Aufl., S. 373ff.

[47] K. Gollnick u. G. O. Schenck in J. Hamer: 1,4-Cycloaddition Reactions. The Diels-Alder-Reaction in Heterocyclic Syntheses. Academic Press, New York 1967, S. 255.

[48] K. Gollnick, Advances in Photochemistry 6, 1 (1968).

[49] S. [46], dort S. 275ff.

[50] S. [46], dort S. 319ff.

[51] G. O. Schenck u. R. Steinmetz, Bull. Soc. chim. belges 71, 781 (1962).

[52] G. O. Schenck, J. Kuhls u. C. H. Krauch, Liebigs Ann. Chem. 693, 20 (1966).

[53] G. O. Schenck, W. Hartmann, S.-P. Mannsfeld, W. Metzner u. C. H. Krauch, Chem. Ber. 95, 1642 (1962).

[54] P. de Mayo, S. T. Reid u. R. W. Yip, Canad. J. Chem. 42, 2828 (1964).

[55] G. Pfundt u. G. O. Schenck [47], dort S. 345.

[56] R. Steinmetz, Fortschr. chem. Forsch. 7, 445 (1967).

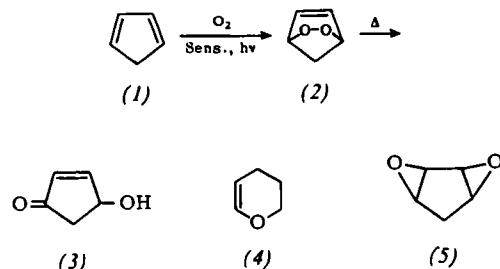
[57] S. [46], dort S. 109ff.

tete Autoxidation der Alkohole [45, 46, 58], die Sulfonylchlorierung nach Reed oder lichtinduzierte Polymerisationen [59, 60].

Zur Untersuchung instabiler Verbindungen zogen wir Systeme der erstgenannten Art vor, da Zwischenprodukte dieser Reaktionen schon bei sehr tiefer Temperatur auftreten können und Thermogramme über einen großen Temperaturbereich zu erhalten sind. Günstig schienen Reaktionen, die unter Gasentwicklung oder -aufnahme verlaufen, da bei diesen die Menge der Primärprodukte leicht bestimmt werden kann. Durch photosensibilisierte Sauerstoffübertragung leicht zugängliche Peroxide, deren präparative Untersuchung wegen ihrer Neigung zum explosionsartigen Zerfall größere Sicherheitsmaßnahmen erfordert, waren hier gut geeignet, zumal bekannt ist, daß ozonidartig gebundener Sauerstoff u. U. auf cyclische Diene unter Bildung von Epidioxiden übertragen werden kann [37, 61–65].

Die differentialkalorimetrische Untersuchung von Lösungen, die bei  $-60$  bis  $-90$  °C bestrahlt wurden [6], ergab zunächst, daß in allen Fällen, in denen andere Produkte als bei  $+20$  °C gebildet wurden, auch Thermoeffekte auftreten. Doppelte Maxima (z. B. bei Furfural, Furfurylalkohol), sehr breite, verschmierte Maxima (z. B. bei  $\beta$ -Ionon, 2-Methylfuran in Toluol) oder gebrochene Reaktionsordnungen (z. B. bei Furfurylamin) deuten auf zwei oder mehrere zum Teil simultane Prozesse hin. Erweisen sich beobachtete Wärmestönungen als nicht proportional dem photochemischen Primärumsatz, so sind die Zwischenprodukte bereits während der Belichtung nicht stabil. Häufig wird es sich um thermische Folgereaktionen handeln.

Störungen durch sekundäre Photoreaktionen können durch Weiterbelichtung nach Abschluß des Hauptprozesses erkannt werden. So erhält man bei der photosensibilisierten Sauerstoffübertragung auf Cyclopentadien (1) bei  $20$  °C nach Einengen und Aufarbeiten neben unbekannten Substanzen die Verbindung



[58] G. O. Schenck, H. D. Becker, K.-H. Schulte-Elte u. C. H. Krauch, Chem. Ber. 96, 509 (1963).

[59] H.-J. Schumacher u. J. Stauff, Die Chemie 55, 341 (1942).

[60] Ch. Walling: Free Radicals in Solution. Wiley, New York 1957.

[61] R. L. Bohon, Analytic. Chem. 35, 1845 (1963).

[62] E. J. Corey u. W. C. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 88, 3144 (1966).

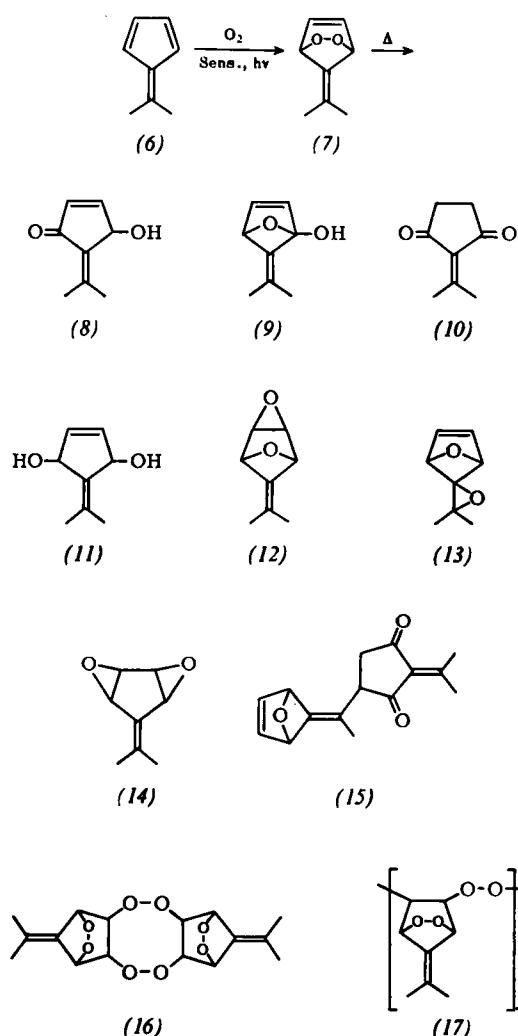
[63] R. W. Murray u. M. L. Kaplan, J. Amer. chem. Soc. 91, 5358 (1969).

[64] H. H. Wassermann u. I. R. Scheffler, J. Amer. chem. Soc. 89, 3073 (1967).

[65] P. D. Bartlett u. G. D. Mendenhall, J. Amer. chem. Soc. 92, 211 (1970).

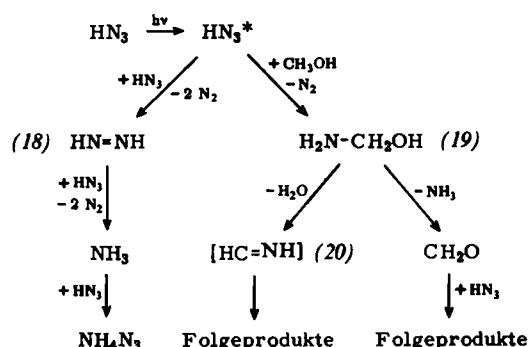
(3) und eventuell über (5) entstandenes (4), während bei  $-10^{\circ}\text{C}$  das primäre Peroxid (5,6-Dioxanorbornen) (2) zu isolieren ist<sup>[4]</sup>. Dieses wird bei Verwendung von Bengalrosa als Sensibilisator und polychromatischem Licht in noch unbekannter Weise photoisomerisiert. Entsprechend sinkt die Wärmeentwicklung bei der DTA-Analyse immer weiter, wenn nach Beendigung der Sauerstoffaufnahme weiterbelichtet wird. Durch Extrapolieren auf die Belichtungszeit  $t = 0$  läßt sich jedoch die Photoisomerisierung – die bei Verwendung von Natriumampflampen ohnehin unterbleibt – für die energetische Diskussion ganz ausschalten. Die Übereinstimmung der thermoanalytisch erhaltenen Reaktionsenthalpie von 60 kcal/mol mit der Differenz der Bildungswärmen von (3) und (2) sowie die um eins liegende Reaktionsordnung zeigen, daß hier 4-Hydroxy-2-cyclopenten-1-on (3) als primäres Umwandlungsprodukt des Peroxids (2) gebildet wird. Damit ist die Analogie zum 2,5-Epidoxydihydrofuran (5,6,7-Trioxanorbornen) [(21),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$ ] deutlich, aus dem 5-Methoxy-2(5H)-furanon (34) (Maleinaldehydsäurepseudoester) entsteht (5,66–68).

Nach der photosensibilisierten  $\text{O}_2$ -Übertragung auf  $\omega$ -Dimethylfulven (6) bei  $+20^{\circ}\text{C}$  konnten bisher nur



z. T. polymere Reaktionsgemische isoliert werden, in denen die Verbindungen (8)–(17) oder weitere Folgeprodukte vermutet wurden<sup>[69]</sup>. (8)–(17) sollten sich über das Peroxid (7) bilden. Bei  $-80^{\circ}\text{C}$  bleibt die Reaktion offenbar auf der Peroxidstufe stehen. Dies läßt sich thermoanalytisch nachweisen: In einer 0.005 M photooxidierten methanolischen Lösung werden in einer Reaktion 1. Ordnung 69 kcal/mol frei, was mit der Bildung der Verbindungen (8), (9) und/oder (10) aus (7) in Einklang steht. Energetische Gründe lassen hier also den Ausschluß von sieben der formulierten zehn Verbindungen zu. Oberhalb  $+50^{\circ}\text{C}$  treten weitere, zum Teil endotherme Prozesse auf.

Die durch sensibilisierte Photoadditionen bei tiefen Temperaturen gebildeten Peroxide geben bei der Zersetzung sehr hohe Energiebeträge ab (bis  $\approx 90$  kcal/mol). Im Gegensatz dazu zeigen die in der Kälte erzeugten Produkte der bisher untersuchten Photolysereaktionen, z. B. bei der  $\text{N}_2$ -Abspaltung aus Diazessigester oder Aziden, gar keine oder nur geringe Energieumsetzungen. So deutet z. B. das Ausbleiben von DTA-Effekten im Fall von bei  $-80^{\circ}\text{C}$  photolierten Methylazidlösungen<sup>[3]</sup> darauf hin, daß das stabile Endprodukt, Hexamethylentetramin, bereits bei dieser Temperatur entsteht. Bei der Stickstoffwasserstoffsäure dagegen, deren Photolyse in methanolischer Lösung zu Ammoniumazid führt, sollten sich Zwischenprodukte abfangen lassen, da hier je nach Belichtungszeit und Konzentration mehrere exo- und endotherme Umlagerungen beobachtet werden. Nach



bisherigen Untersuchungen<sup>[3, 70]</sup> sollte hier aus angeregtem  $\text{HN}_3$  zunächst Diimid (18), außerdem aber in einer Nebenreaktion mit Methanol durch formale Einlagerung von NH das instabile Aminomethanol (19) gebildet werden, das durch Ammoniakabspaltung Formaldehyd, durch Wasserabspaltung Methylimin (20) liefern müßte.

## 6. Verhalten der ozonidartigen Epidioxydihydrofurane (5,6,7-Trioxanorbornene)

Eine Reaktion, die auch bei tiefsten Arbeitstemperaturen in Lösung noch schnell abläuft, ist die photosensibilisierte Cycloaddition von Sauerstoff an den Furanring<sup>[2, 5, 66, 71]</sup>. Dieser Prozeß vom Diels-Alder-Typ führt mit verschwindend

[66] G. O. Schenck, Liebigs Ann. Chem. 584, 156 (1953).

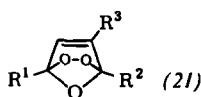
[67] N. Hellström, Nature (London) 187, 146 (1960).

[68] S. H. Schroeter, R. Appel, R. Brammer u. G. O. Schenck, Liebigs Ann. Chem. 697, 42 (1966).

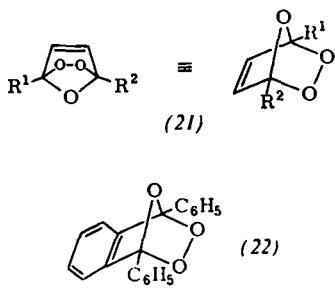
[69] J. Hasselmann, Dissertation, Universität Göttingen 1952.

[70] A. O. Beckmann u. R. G. Dickinson, J. Amer. chem. Soc. 57, 89 (1935).

kleiner Aktivierungsenergie primär zu den ozonidartigen Epidioxydihydrofuranen (21). Diese sind jedoch im allgemeinen bei 20 °C nicht mehr beständig; es werden nur Umwandlungsprodukte oder polymere Peroxide isoliert. Nur



beim Diphenylisobenzofuran konnte das (über 20 °C explosive) ozonidartige Peroxid (22) kristallisiert erhalten werden [72]. (21a), R¹ = R² = H, der einfachste Vertreter dieser neuartigen Verbindungsklasse, das Mono-ozonid des Cyclobutadiens, konnte bei -100 °C isoliert werden [5]. In der Cyclobutenereihe sind analoge Verbindungen bekannt [73-75].



Aus 2-Methyl-, 2,5-Dimethyl-, 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydrodibenzo- und 3,6-Dimethyl-4,5,6,7-tetrahydrobenzo[b]furan (Menthofuran) entstehen beim Belichten in Methanol bei 20 °C die Alkoxy-hydroperoxy-dihydrofuranen (25) und (26) als stabile Additionsprodukte von Methanol an die primär gebildeten Ozonide [71].

Aus Furan wird in Methanol als stabiles Endprodukt der Maleinaldehydsäurepseudoester (34) gebildet. Dieses Pro-

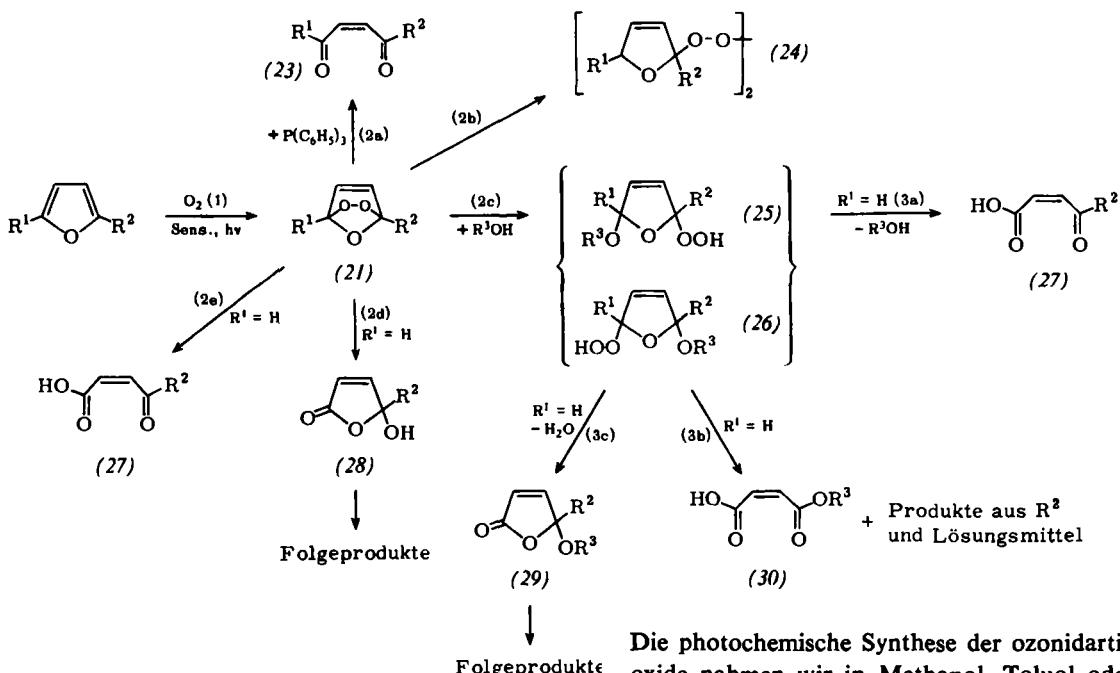
dukt entsteht auch, nach Abspaltung der Seitenkette, aus Furfural, Furfurylalkohol, Furfurylmethyläther und *N*-Acetylfurfurylamin [5,43, 66-68].

Das Peroxid des Furan-2-carbonsäure-äthylesters zersetzt sich auf andere Art. Auch hier wird die Seitenkette abgespalten, aber neben dem cyclischen Reaktionsprodukt (29) (R² = H) entstehen auch Maleinsäure und Maleinsäurehalbester (30) [76, 77].

Diese Tendenz zur Bildung offenkettiger Zersetzungsprodukte findet sich auch beim Furfurylamin, bei dem neben 3-Hydroxypyridin vermutlich  $\beta$ -Glycylacrylsäure [77], R² = CH<sub>2</sub>NH<sub>2</sub>] als Hauptprodukt entsteht [43, 76, 78]. Allerdings bilden sich daneben dimere und polymere Produkte.

Bei der Reduktion der unter -30 °C hergestellten Lösungen der Epidioxide aus Furan, 2-Methyl- und 2,5-Dimethylfuran in der Kälte mit Triphenylphosphin wurden 1,4-Dicarbonylverbindungen erhalten [5,66, 71] [Reaktion (2a)].

Bei konventioneller Aufarbeitung der photooxidierten Lösungen ließen sich meist verschiedenartige, zum Teil aus zwei und mehr Furanringen aufgebaute Reaktionsprodukte isolieren. Wegen der vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten des Furanrings [79] waren die Ausbeuten an identifizierbaren Produkten häufig keineswegs quantitativ; stattdessen fielen höhernmolekulare Verharzungsprodukte an. Es war zu vermuten, daß ein großer Teil dieser Produkte auf die Zunahme an bimolekularen Prozessen beim Einengen zurückzuführen war. Daher erschien uns eine differentialkalorimetrische Verfolgung der in verdünnter Lösung und bei tiefer Temperatur dargestellten Epidioxydihydrofuranen über einen großen Temperaturbereich der schnellste und sicherste Weg, um die einzelnen Reaktionsschritte zu erkennen.



Die photochemische Synthese der ozonidartigen Peroxide nahmen wir in Methanol, Toluol oder Tetrahydrofuran bei -85 °C unter reinem Sauerstoff vor (Furan: 0.05 bis 0.5 mol/l, Sensibilisator: Bengalrosa oder Diacenaphthylene[1,2-*b*; 1',2'-*d*]thiophen

[71] C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexler, F. G. Burstain, R. Denny, G. O. Schenck u. K. H. Schulte-Elte, *Tetrahedron* 23, 2583 (1967).

[72] Ch. Dufraisse u. S. Ecary, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 223, 735 (1946).

[73] R. Criegee u. K. Noll, *Liebigs Ann. Chem.* 627, 1 (1960).

[74] R. Criegee, G. Schröder, G. Maier u. A. G. Fischer, *Chem. Ber.* 93, 1553 (1960).

[75] K. Griesbaum, *Chem. Ber.* 101, 463 (1968).

[76] G. O. Schenck, *Angew. Chem.* 64, 12 (1952).

[77] R. Brammer, *Dissertation*, Universität Göttingen 1953.

[78] G. O. Schenck u. G. Stengel, unveröffentlicht.

[79] A. P. Dunlop u. F. N. Peters: *The Furans*. Reinhold, New York 1953.

(Dinaphthylen-thiophen),  $2 \cdot 10^{-4}$  bis  $3 \cdot 10^{-4}$  mol/l). Es wurde 1 mol O<sub>2</sub> pro mol Furan mit einer Quantenausbeute  $\varphi \approx 1$  aufgenommen.

Die Thermogramme der auf  $-85^{\circ}\text{C}$  gehaltenen Lösungen lassen zwischen  $-85$  und  $+50^{\circ}\text{C}$  drei typische Verhaltensweisen erkennen, so daß die hier untersuchten Epidioxide (21) in drei Gruppen eingeteilt werden können (Abb. 4).

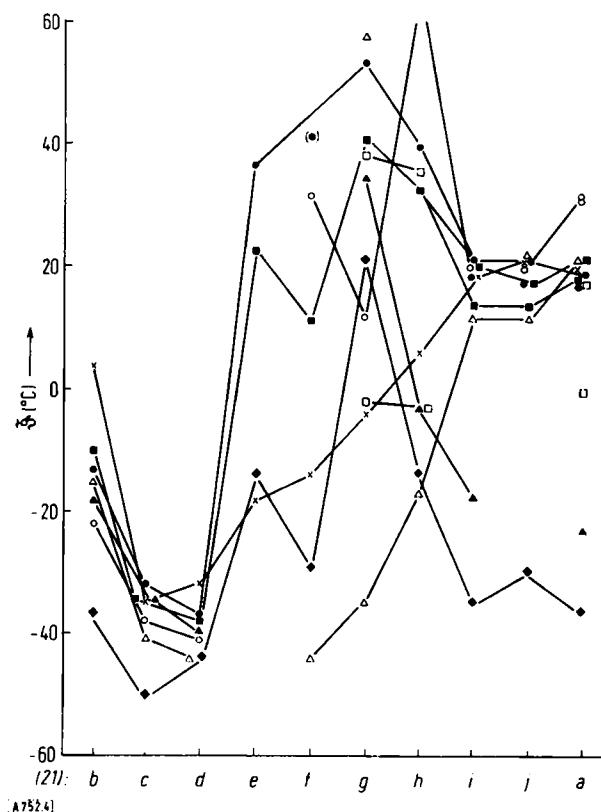


Abb. 4. Reaktionstemperaturen  $\tilde{\vartheta}$  der Epidioxylhydrofuranen (21a) bis (21j) und Einfluß zugesetzter Komponenten. Standardisierte Aufheizgeschwindigkeit  $\dot{\vartheta} = 1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ . Mehrere Meßpunkte für eine Verbindung und eine Reaktionsart oder ein Lösungsmittel bedeuten, daß *mehere* Reaktionen nacheinander und bei verschiedenen Temperaturen auftreten.

● = Umlagerung in THF; ■ = Umlagerung in THF nach Zusatz von  $\approx 70$  mol CH<sub>3</sub>OH/mol (21); □ = Umlagerung in THF nach Zusatz von  $\approx 70$  mol H<sub>2</sub>O/mol (21); ▲ = Reduktion in THF mit  $\approx 1.25$  mol P(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>/mol (21); ● = Reduktion oder Umlagerung in CH<sub>3</sub>OH; ○ = Umlagerung in Toluol; △ = Umlagerung in Toluol nach Zusatz von 40 mol CH<sub>3</sub>OH/mol (21) und 1 mol HCl/mol (21).

(21)	Gruppe	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>
a	2	H	H	H
b	3	H	CH <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>	H
c	3	H	CH <sub>2</sub> NHCH <sub>3</sub>	H
d	3	H	CH <sub>2</sub> N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H
e	1	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>
f	1	H	CH=CH <sub>2</sub>	H
g	1	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H
h	1	H	CH <sub>3</sub>	H
i	2	H	CH <sub>2</sub> OH	H
j	2	H	CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	H
k	2	H	CHO	H

**Gruppe 1:** Die Epidioxide aus 2-alkyl- und 2,5-dialkylsubstituierten Furanen reagieren in Methanol bei  $\tilde{\vartheta} = -40$  bis  $-10^{\circ}\text{C}$  schwach exotherm. Die zu 5–10 kcal/mol gemessenen Wärmetönungen entsprechen einer Methanolanlagerung zu den in einigen Fällen bereits

isolierten Hydroperoxy-methoxy-dihydrofuranen (25) und (26) unter Aufspaltung der Peroxidbrücke<sup>[71]</sup>.

Der vorgeschlagene Reaktionsverlauf<sup>[5, 71]</sup> wird demnach für die Gruppe 1 auch energetisch bestätigt [s. Reaktion (2c) und Folgereaktionen].

Während in der Regel die Hydroperoxide (25) und (26) bis Raumtemperatur unverändert bleiben, neigt das bei  $+20^{\circ}\text{C}$  isolierbare Hydroperoxid des 2-Vinylfurans zur Polymerisation<sup>[37]</sup>.

Die Neigung zur Bildung von Di- oder Polymeren [Reaktion (2b)] ist bei den Verbindungen der Gruppe 1 in Methanol gering, da die Addition (2c) nach der ersten Ordnung verläuft. Das Epidioxid (21g) von 2,5-Dimethylfuran bildet in unpolaren Lösungsmitteln wie Toluol und Petroläther ein Dimeres<sup>[71]</sup> [Reaktion (2b)]. Die anderen Epidioxide der Gruppe 1 reagieren unter diesen Bedingungen oder in Tetrahydrofuran erst bei höheren Temperaturen und weniger übersichtlich, zum Teil mit geringeren Wärmetonungen oder endotherm.

**Gruppe 2:** Furan, Furfural, Furfurylalkohol und Furfurylmethyläther verhalten sich anders. In Methanol ist die Reaktion bei  $\tilde{\vartheta}$ -Werten von ca. 10 bis  $30^{\circ}\text{C}$  mit 60–70 kcal/mol stark exotherm (formal 1. Ordnung). Es entsteht 5-Methoxy-2(5H)-furanon [(29), R<sup>2</sup> = H, R<sup>3</sup> = CH<sub>3</sub>; Reaktionen (2c) und (3c)].

**Gruppe 3:** Diese Verbindungen sind durch die Bildung offenkettiger Reaktionsprodukte charakterisiert. In

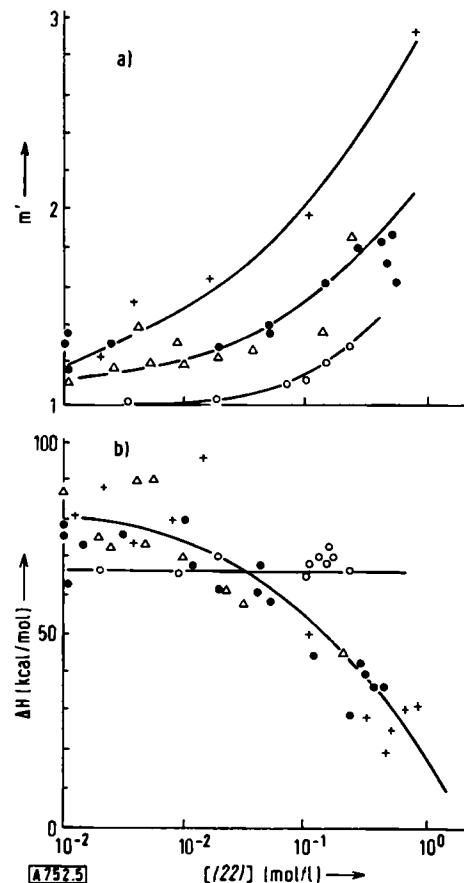


Abb. 5. a) Scheinbare Reaktionsordnung  $m'$  beim Zerfall der Epidioxylhydrofurane bei verschiedenen Konzentrationen. b) Reaktionsenthalpie beim Zerfall der Epidioxylhydrofurane bei verschiedenen Konzentrationen. Lösungsmittel: Methanol. ○: (21a); ●: (21b); +: (21c); Δ: (21d).

Methanol, Toluol oder Tetrahydrofuran erfolgen bereits bei Reaktionstemperaturen  $\vartheta$  von  $-40$  bis  $-10$  °C stark exotherme Reaktionen. Im Gegensatz zu den Verbindungen der anderen Gruppen ist bei konzentrierteren Lösungen ( $> 0.2$  mol/l) die Reaktionsordnung  $> 2$ . Infolge der Bildung höhermolekularer Produkte oder Harze werden die Lösungen oberhalb ca.  $-20$  °C dunkel. Mit zunehmender Verdünnung steigen die Reaktionswärmen auf einen Maximalwert von  $\approx 85$  kcal/mol, während die Reaktionsordnung von  $\approx 3$  fast auf 1 zurückgeht (Abb. 5a und 5b). Mit der Annahme des gleichzeitigen Ablaufs einer stark exothermen monomolekularen Reaktion (Typ c in Abb. 3) und einer schwach exothermen bimolekularen Reaktionsfolge (Typ e in Abb. 3) lassen sich diese Befunde gut vereinbaren (s. Abschnitt 6.1).

Läßt man das Reaktionsgemisch langsam auf 20 °C kommen und arbeitet es anschließend vorsichtig auf, so findet man in den Reaktionsprodukten keine Methoxygruppen. Trotzdem stellt sich die Frage, ob auch hier der Abbau der Peroxidbrücke in (21) durch eine Methanolanlagerung eingeleitet wird und ob Addition und Folgereaktion wie beim Furan praktisch im gleichen Temperaturbereich ablaufen.

### 6.1. Bildung der Hydroperoxide

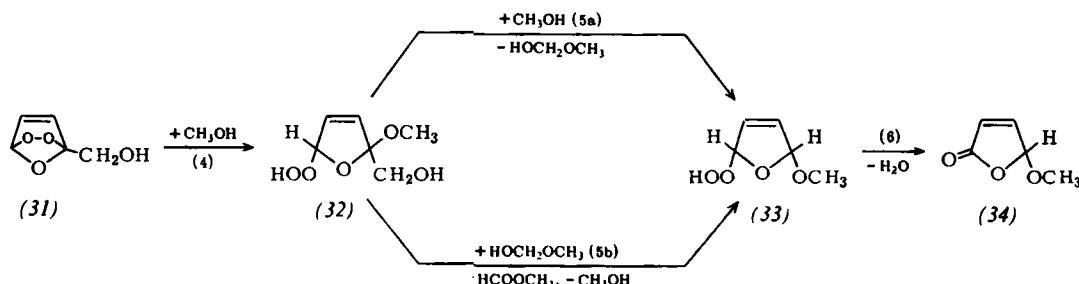
Bei konstant auf  $-90$  °C gehaltener Blocktemperatur fügten wir den in 5 ml Toluol oder THF bei  $-90$  °C dargestellten Epidioxiden und der Vergleichslösung je 0.5 ml Methanol zu. Dabei traten beim Furfurylamin, *N*-Methyl- und *N,N*-Dimethylfurfurylamin, Furfuryl-

Bei der präparativen Tieftemperatur-Aufarbeitung von Epidioxidlösungen des Furfurylalkohols und Furfurylmethyläthers erhielten wir nach Abdestillieren des Methanols unterhalb  $-30$  °C und Hochvakuumsublimation bei 0 °C instabile farblose Öle, die als Hydroperoxide identifiziert wurden<sup>[37]</sup>. DTA-Analysen stellten jedoch sicher, daß sich das Hydroperoxid des Furfurylalkohols (5-Hydroperoxy-2-furanylmethanol) bereits bei  $-20$  °C unter Seitenkettenabspaltung umwandelt und die energetische Stufe der Maleinaldehydsäure erreicht [Reaktionen (5a) und (6)].

Das in Reaktion (5a) entstehende Formaldehyd-halbacetal reagiert offenbar mit weiterem Hydroperoxid zum Furanon (34) und dem ebenfalls nachgewiesenen Ameisensäuremethylester [Reaktionen (5b) und (6)].

In den Thermogrammen von 5-Hydroperoxy-2-furanylmethanol in THF erhält man sowohl bei Abwesenheit als auch bei Anwesenheit von Methanol bei  $\vartheta = +22$  °C (Aufheizgeschwindigkeit  $\dot{\vartheta} = 1.5$  °C/min) ein kaum trennbares Doppelmaximum (Typ h in Abb. 3). Dies spricht dafür, daß einerseits die Seitenkettenabspaltung kurz vor der Wasserabspaltung auch ohne Methanol durch Formaldehydbildung erfolgen kann, zum anderen das ab  $-20$  °C in den Reaktionen (5a) und (5b) gebildete 2-Hydroperoxy-5-methoxy-2,5-dihydrofuran (33) kurzzeitig existent ist.

Auch beim Epidioxydihydrofuran (21a) in Methanol sind zwei eng benachbarte Maxima bei etwa gleichen Reaktionstemperaturen zu beobachten. Da sich aber Methanol an (21a) erst bei  $\vartheta = 20$  °C addiert (vgl. oben und Abb. 4), muß hier das erste Maximum der Bildung des Hydroperoxids, das zweite dessen Fragmentierung zum Furanon (34) zugeordnet werden.



alkohol und Furfurylmethyläther deutliche Wärmeeffekte ( $\Delta H = 5-15$  kcal/mol) auf. Diese deuten auf eine Reaktion von Methanol mit den Epidioxiden unter Bildung der Methoxy-hydroperoxide (25) und (26) hin.

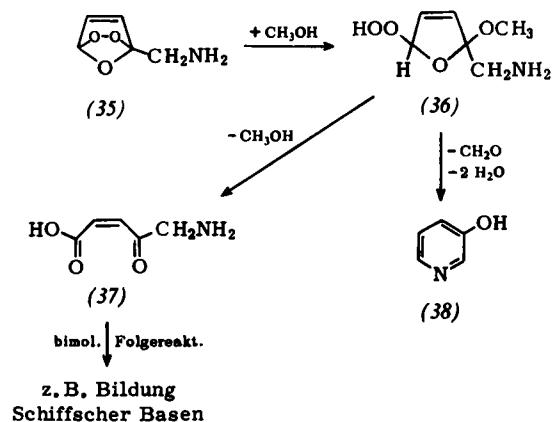
Die Homogenität der Lösungen in THF gestattet auch, die Reaktionen kinetisch zu verfolgen. Ihre Geschwindigkeitskonstanten liegen zwischen  $3 \cdot 10^{-3}$  und  $10 \cdot 10^{-3}$  mol l<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup>; bei einem plausiblen A-Faktor von  $5 \cdot 10^{10}$  mol l<sup>-1</sup>·s<sup>-1</sup> würden diese mit Aktivierungsenergien von nur 10–15 kcal/mol korrespondieren. Verbindungen der Gruppe 1 addieren erst oberhalb  $-40$  °C merklich Methanol. Die Spaltbarkeit der Peroxidbrücke wird bei 2-substituierten Epidioxydihydrofuranen offenbar durch funktionelle Gruppen im Substituenten stark erhöht.

Wird einer Lösung von (21a) in THF statt 10 % Methanol Wasser zugesetzt, so findet die analoge Addition bereits bei  $\approx 2$  °C statt. Die Differenz der den beiden Maxima entsprechenden Reaktionstemperaturen steigt von 2 auf 20 °C an, und die Reaktionsenthalpie für die Wasseraddition beträgt etwa 5 kcal/mol.

Das Epidioxid des Furfurylmethyläthers verhält sich ähnlich wie das des Furfurylalkohols. Bereits bei  $-90$  °C wird Methanol addiert, aber erst oberhalb  $-20$  °C wird die Seitenkette und unmittelbar danach Wasser zum Furanon (34) abgespalten, was wiederum an einem Doppelmaximum zu erkennen ist. Die beiden letzten Reaktionen finden bei etwa gleicher Temperatur wie die Reaktionen der Epidioxide von Furan und Furfurylalkohol statt, da auch hier (33) als Zwischen-

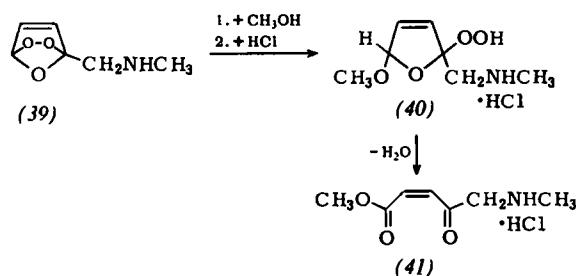
produkt auftritt. Auch beim Furfural liegen zwei analoge Reaktionen vor.

Andere Verhältnisse findet man beim Furfurylamin. Bereits bei  $-85^{\circ}\text{C}$  bilden sich in Lösung bis  $\approx -40^{\circ}\text{C}$  stabile Methanol-Additionsprodukte, die überwiegend aus 2-(Aminomethyl)-5-hydroperoxy-2-methoxy-dihydrofuran (36) bestehen müssen, weil das oberhalb  $-20^{\circ}\text{C}$  entstehende Endprodukt  $\beta$ -Glycylacrylsäure (37) zwar zum Teil in dimerisierter und höhermolekularer Form, aber unverestert erhalten wird<sup>[37]</sup>.



Vom Hydroperoxid (36) aus wäre auch die Entstehung von 3-Hydroxypyridin (38) in einer Nebenreaktion<sup>[76, 78]</sup> verständlich, das auch bei der Tieftemperatur-Aufarbeitung photooxidierte methanolische Furfurylaminlösungen gefunden wurde<sup>[37]</sup>. Im Gegensatz zur Seitenkettenabspaltung bei Furfural, Furfurylalkohol usw. müßte diese Umlagerung mit einer Ringöffnung beginnen, bevor sich unter Dehydrierung durch das zunächst noch gebundene Methanol der Pyridinring schließen kann.

Auch das Epidioxid des *N*-Methylfurfurylamins (39) bildet bei  $-90^{\circ}\text{C}$  mit Methanol ein Methoxy-hydroperoxid, das nach Zugabe von methanolischer HCl bei dieser Temperatur als Hydrochlorid (40) teilweise ausfällt<sup>[37]</sup>. (40) zersetzt sich bereits bei  $-50^{\circ}\text{C}$  langsam (Halbwertszeit  $\approx 1$  Std.), so daß ein schnell aufgenommenes IR-Spektrum – die Probentemperatur stieg hierbei maximal auf  $-20^{\circ}\text{C}$  – Banden des Zersetzungspunktes (41) enthielt.



Es überrascht, daß hier offenbar  $\text{OCH}_3$ - und  $\text{OOH}$ -Gruppe entgegengesetzt wie beim Produkt aus Furfurylamin angeordnet sind; vielleicht ist das isomere Produkt zu gut löslich, um als Salz aus Methanol auszufallen, oder das Isomerenverhältnis hängt vom pH-Wert ab.

Bei den Epidioxiden der Gruppe 3 zeigt die Abhängigkeit der Reaktionswärme und Reaktionsordnung von der Konzentration besonders deutlich, daß die rein monomolekulare Bildung der  $\beta$ -Glycylacrylsäuren, die die größten Energiebeträge liefert, nur in stark verdünnter Lösung bevorzugt abläuft. In konzentrierten Lösungen, also auch beim Aufarbeiten z. B. durch Einengen, treten andere, bimolekulare Prozesse in den Vordergrund. Wegen der in den Thermogrammen dann gegebenenfalls weit über zwei steigenden Reaktionsordnungen muß es sich hier sogar um wiederholte Reaktionen mit dem Ausgangsprodukt (Typ e in Abb. 3) handeln.

Die viel reaktionsträgeren Epidioxide der in 2- und 5-Stellung substituierten Alkylfurane sind in Gegenwart von HCl deutlich reaktiver, wie die Erniedrigung der Reaktionstemperaturen um 20 bis  $40^{\circ}\text{C}$  zeigt (Abb. 4). Beim 2,5-Dimethylfuran zerfällt bei  $\approx 50^{\circ}\text{C}$  das sonst bei dieser Temperatur noch stabile Methoxy-hydroperoxid [(25),  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ ].

Wasser wird auch von den Alkylfururen wesentlich leichter als Methanol angelagert (Abb. 4). Auch die Reaktionsenthalpie deutet darauf hin, daß hier die 5-Hydroperoxy-dihydrofuran-2-ole zu erwarten sind. Das Thermogramm (Typ f in Abb. 3) erlaubt eine an nähernde Trennung des Doppelmaximums. Die Kinetik der Reaktion mit Wasser ließ sich jedoch bisher nicht vollständig aufklären, da die Reaktionsordnung wegen der Überlappung nicht direkt feststellbar ist. Unter der Annahme einer bimolekularen Reaktion ergeben sich unrealistisch hohe Frequenzfaktoren. Immerhin zeigt sich aber, daß die Zwischenprodukte unterhalb  $-10^{\circ}\text{C}$  beständig sind.

## 6.2. Bildungsenthalpien der Epidioxydihydrofurane

Eine weitere Bestätigung der entwickelten Vorstellungen liefert die Berechnung der Bildungsenthalpien der Ozonide (21) aus den Bildungsenthalpien der Endprodukte und den Reaktionsenthalpien  $\Delta H$ . Diese Größen sind mit konventionellen Methoden nicht zu bestimmen, weil die explosiven reinen Ozonide nur bei sehr tiefer Temperatur ( $\text{unter } -80^{\circ}\text{C}$ ) und auch dann nicht gefahrlos zu handhaben sind.

Durch DTA-Analysen ist jedoch eine Bestimmung der Wärmetönungen in verdünnten Lösungen möglich. Trotz der Verschiedenartigkeit der Endprodukte ergeben sich für die Epidioxide (21a) und (21e)–(21k) (Gruppe 1 und 2) Bildungswärmen, die nur wenig von den aus Bindungssinkrakten abgeschätzten abweichen<sup>[80]</sup>, wenn für die Peroxidbrücke  $-50$  kcal/mol in Rechnung gesetzt werden (Tabelle 1)<sup>[81]</sup>.

Die Abweichungen erklären sich u. a. aus der Problematik, ein gemeinsames Inkrement zu verwenden, da die Peroxidbrücke mit steigender Polarisierung durch asymmetrische Substitution in 2-Stellung geschwächt werden sollte. Außerdem können sich gegebenenfalls polymere Peroxide in einer Nebenreaktion bilden, die wesentlich kleinere Energiewerte als die Isomerisierung zur Maleinaldehydsäure erwarten läßt.

Beim Epidioxid (21j) des Furfurylmethyläthers wird deutlich, daß hier – im Gegensatz zu dem des Furfurylalkohols (21i) – das entstandene Formaldehydacetat nicht mehr mit dem Hydroperoxid weiterreagiert, was auch durch präpara-

[80] d'Ans-Lax: Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. II: Organische Verbindungen, 3. Aufl., Springer, Berlin 1964, S. 1047.

[81] W. Pritzkow u. K. A. Müller, Chem. Ber. 89, 2318 (1956).

Tabelle 1. Bildungsenthalpien instabiler Epidioxydihydrofurane und kinetische Parameter ihrer Spaltung. Lösungsmittel: Methanol. A = Aktionskonstante ( $s^{-1}$ ).

Epidioxid (21)	Bildungsenthalpie (kcal/mol) ber.	Bildungsenthalpie (kcal/mol) gem.	Aktivierungs-energie (kcal/mol)	log A
Gruppe 1				
e	— 81.7	— 77.0	17.0	7.5
f	— 47.2	— 53.4	≈ 16	10.8
g	— 80.6	— 89.0	20.2	10.1
h	— 71.7	— 82.5	20.0	10.2
Gruppe 2				
a	— 62.8	— 63.6	20.0 [a]	10.2
i	— 106.7	— 101.4	12.7	(11)
j	— 121.7	— 117.4	13.1	(11)
k	— 94.5	— 101.7	—	—
Gruppe 3				
b	— 63.8	— 17.4	12.5	(11)
c	— 64.7	— 17.5	13.1	(11)
d	— 67.7	— 20.5	13.8	(11)

[a] Für Äthanol, Propanol und Butanol als Lösungsmittel ergibt sich praktisch der gleiche Wert, während die Aktionskonstanten absinken.

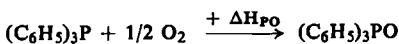
tive Ergebnisse gestützt wird. Die Bildungsenthalpie von (21a) ( $\approx -60$  kcal/mol) konnte kürzlich auch durch Kompen-sation der während der Photooxidation freiwerdenden Energie durch ein geeichtetes Peltierelement bestätigt werden [82].

Die stickstoffhaltigen Epidioxide (21b)–(21d) der Gruppe 3 weichen in ihren gemessenen Bildungswärmern um 46 bis 48 kcal/mol von den erwarteten Werten ab. Die Endprodukte liegen jedoch als Aminosäuren in Lösung zum Teil als Zwit-terionen vor, so daß offenbar wesentlich positivere Werte für ihre Bildungsenergien als die aus den Inkrementen berech-neten eingesetzt werden müssen.

### 6.3. Reduktion der Epidioxydihydrofurane mit Triphenylphosphin

Gegenüber Triphenylphosphin [83, 84] zeigen die geprüf-ten Epidioxide unterschiedliche Reaktivität (Abb. 4). Während die Vertreter der Gruppen 2 und 3 bereits unterhalb  $-60^\circ\text{C}$  reagieren ( $\tilde{\vartheta} = -50$  bis  $-30^\circ\text{C}$ ), liegen die Reaktionstemperaturen in Gruppe 1 wesent-lich höher ( $-30$  bis  $+21^\circ\text{C}$ ). Die Reaktivität des Epidioxydihydrofurans (21a) wird also durch die *N*-Methylaminomethyl- oder Aminomethylgruppe in 2-Stellung erhöht, durch eine Alkylgruppe aber stark verringert. Das Epidioxid (21g) des 2,5-Dimethyl-furans reagiert erst bei  $\tilde{\vartheta} = 21^\circ\text{C}$  und damit am schlechtesten. Dies kann nicht durch die fehlende Po-larisierung der Peroxidbrücke bedingt sein, da Furan selbst sehr gut reagiert ( $\tilde{\vartheta} = -36^\circ\text{C}$ ), sondern beruht wahrscheinlich auf sterischen Faktoren.

Durch Vergleich der Bildungswärmen  $\Delta H_f$  von Ver-bin-dungen wie  $\text{Br}_3\text{P}$ ,  $\text{Br}_3\text{PO}$ ,  $\text{Cl}_3\text{P}$  und  $\text{Cl}_3\text{PO}$  [60] er-gibt sich für



eine Wärmetonung  $-\Delta H_{\text{PO}}$  von etwa 70–80 kcal. Unter der Annahme, daß vicinale Diacylähylene wie

[82] E. Koch, Angew. Chem. 79, 998 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 978 (1967).

[83] L. Horner u. W. Jurgeleit, Liebigs Ann. Chem. 591, 138 (1953).

[84] L. Horner u. H. Hoffmann, Angew. Chem. 68, 473 (1956).

(23) entstehen, erhält man aus den thermoanalytisch bestim-mten Wärmetonungen etwa den gleichen Wert. Abweichungen erklären sich in Einzelfällen durch einen anderen Reaktionsverlauf, so beim Furfuryl-alkohol und Furfurylmethyläther durch teilweise Sei-tenkettenabspaltung, beim *N,N*-Dimethylfurfuryl-amin durch bimolekulare Konkurrenzreaktionen oder allgemein durch Solvatationseffekte. Primär werden praktisch ausschließlich die ungesättigten 1,4-Di-carbonylverbindungen wie (23) gebildet. Ihrer präpa-rativen Gewinnung [71] in guter Ausbeute steht jedoch die zum Teil erhebliche Reaktionsfähigkeit entgegen. Damit ist die Gültigkeit der Reaktionen (1), (2a), (2c), (3a)–(3c) für die hier beschriebenen Beispiele auch energetisch bewiesen.

### 6.4. Vergleich der kinetischen und energetischen Ergebnisse

Die formal verschiedenen Prozesse der bimolekularen Addition [Reaktion (2c)] und des monomolekularen Zerfalls der Hydroperoxide [Reaktionen (3a)/(3c)] so-wie die Umlagerung der Epidioxydihydrofurane [Re-aktionen (2d)/(2e)] können nur unter Spaltung einer O–O-Bindung ablaufen. Für die Addition an Furan und Alkylfurane werden vielfach ähnliche Aktivie-rungsenergien (um 20 kcal/mol) gemessen (Tabelle 1). Die Spaltbarkeit der O–O-Bindung scheint weder von Alkylsubstituenten am Furanring noch von der Art der addierten Alkohole stark beeinflußt zu werden. Erst bei Abwesenheit polarer Addenden, beim Arbeiten in Tetrahydrofuran oder Toluol, wird bei den Alkylfuranan die Aktivierungsenergie und entspre-chend auch die Reaktionstemperatur  $\tilde{\vartheta}$  (Abb. 4) deut-lich erhöht.

Eine asymmetrische Substitution mit funktionellen Gruppen setzt die Aktivierungsenergien für Addition und Zerfall stark herab. Die Hydroperoxide der Gruppen 2 und 3 entstehen bereits bei  $-90^\circ\text{C}$  und zerfallen weit unter  $0^\circ\text{C}$  bzw. unter  $-20^\circ\text{C}$ . Beim *N*-Methyl- und *N,N*-Dimethylfurfurylamin sind die Epidioxide und Hydroperoxide so instabil, daß bimole-kulare Reaktionen nicht mehr auftreten können (Abb. 4).

Die Frequenzfaktoren liegen für den Zerfall der Hydroperoxide vielfach in der erwarteten Größen-ordnung von  $10^{14}$ – $10^{15} \text{ s}^{-1}$  [85], für die Epidioxide zum Teil wesentlich tiefer (Tabelle 1).

Im Energieschema (Abb. 6) sind für Furan die Summen der Bildungswärmen aller an der Reaktions-folge (1)  $\rightarrow$  (2c)  $\rightarrow$  (3c) beteiligten Verbindungen und Übergangszustände aufgetragen, wie sie sich aus den gemessenen Enthalpien und Aktivierungsenergien er-geben. Nach Absorption eines Lichtquants durch den  $^1\Delta_g$ -Zustand gebracht [2, 48, 86], der 22.6 kcal/mol über dem Grundzustand liegt. Zur Cycloaddition an den Acceptor ist praktisch keine weitere Aktivierungsener-gie erforderlich [2, 45], vielmehr werden sofort 50 kcal/

[85] S. W. Benson, J. Amer. chem. Soc. 86, 3922 (1964).

[86] C. S. Foote, Accounts chem. Res. 1, 104 (1968).

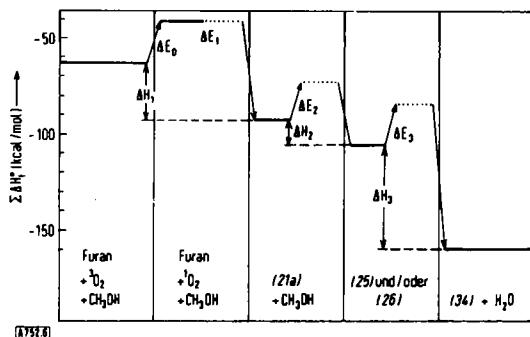


Abb. 6. Arrheniusche Aktivierungsenergien und Reaktionsenthalpien für die photosensibilisierte  $O_2$ -Cycloaddition an Furan (schematisch). (Alle Werte in kcal/mol).

$\Delta E_0 = 22.6$	$\Delta H_1 = -30(g)$
$\Delta E_1 = 0.2$	$-26(f.l.)$
$\Delta E_2 = 20.0$	$\Delta H_2 = -13(g)$
	$-2.4(f.l.)$
$\Delta E_3 = 21$	$\Delta H_3 = -54(g)$
	$-67(f.l.)$

mol frei. Das Hydroperoxid kann sich bilden, wenn weitere 20 kcal/mol zugeführt werden; dies ist erst oberhalb von  $-20^\circ\text{C}$  der Fall. Bei dieser Temperatur wird jedoch schon Wasser mit einer Aktivierungs-

energie von ebenfalls ca. 20 kcal/mol abgespalten [Reaktion (3c)]. Unter Abgabe weiterer 55–60 kcal/mol entsteht sofort das Endprodukt.

Für alle geprüften substituierten Furane sind die Aktivierungsenergien der Hydroperoxidbildung wesentlich geringer als die der Zerfallsreaktionen. Deshalb können die Hydroperoxide hier in günstigen Temperaturbereichen isoliert werden.

Die DTA erweist sich in diesen und den meisten anderen geprüften Fällen als einfache und schonende Methode zur Indikation instabiler Produkte und deren Reaktionen in Lösung. Es ist daher zu erwarten, daß ihre Kombination mit den für tiefe Temperaturen geeigneten präparativen Methoden zu vielen neuen Synthesewegen führen wird.

Auf Herrn Professor G. O. Schenck geht die Anregung zur apparativen Erschließung des Gebietes der Tieftemperatur-Photochemie zurück. Ihm sowie den Herren Prof. Dr. O. E. Polansky, G. von Bünaus, F. Schaller, M. Barthels, G. Lindner und H. Siepmann danke ich für ihre Unterstützung, wertvolle Hinweise und anregende Diskussionen.

Eingegangen am 13. Mai 1969 [A 752]

## ZUSCHRIFTEN

### Röntgenstrukturanalyse eines 1,2,3,6,7,8-Hexathiecan[1]

Von Friedhelm Lemmer und Franz Fehér<sup>[\*]</sup>, Alfred Gieren, Siegfried Hechtfischer und Walter Hoppe<sup>[\*\*]</sup>

Perhydrodibenzo[1,2,3,6,7,8]hexathiecin ( $C_{12}H_{20}S_6$ )<sup>[2]</sup> (1) enthält einen zehngliedrigen Ring mit sechs Schwefelatomen. Die Struktur dieser Verbindung ist von Interesse, weil die Konformation von Schwefelanalogen des Cyclodecans bisher noch nicht bekannt ist<sup>[3]</sup>.

Zur dreidimensionalen Röntgenstrukturanalyse verwendeten wir monokline Einkristalle (aus Brombenzol). Kristallogra-

phische Daten:  $a = 10.768$ ,  $b = 9.104$ ,  $c = 8.342 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 99.65^\circ$ ;  $d_{exp.} = 1.48 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ; Raumgruppe  $P2_1/n$ . Die asymmetrische Einheit enthält eine halbe Formeleinheit von (1) ( $d_{ber.} = 1.47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ). Auf einem Siemens-Einkristalldiffraktometer wurden mit  $MoK\alpha$ -Strahlung alle Reflexe mit  $\theta \leq 26^\circ$  vermessen ( $\theta/2\theta$ -Abtastung, 5-Punkt-Messung). Von 1573 unabhängigen Reflexen blieben 271 unbeobachtet ( $I < 2\sigma_I$ ).

Für die 300 größten unitären Strukturfaktoren bestimmten wir Vorzeichen mit Hilfe der Tripelproduktmethode unter Verwendung eines bei uns entwickelten Programmes<sup>[4]</sup>. In einer anschließenden Fouriersynthese der phasierten U-Werte waren alle Schwefel- und Kohlenstoffatome sichtbar.

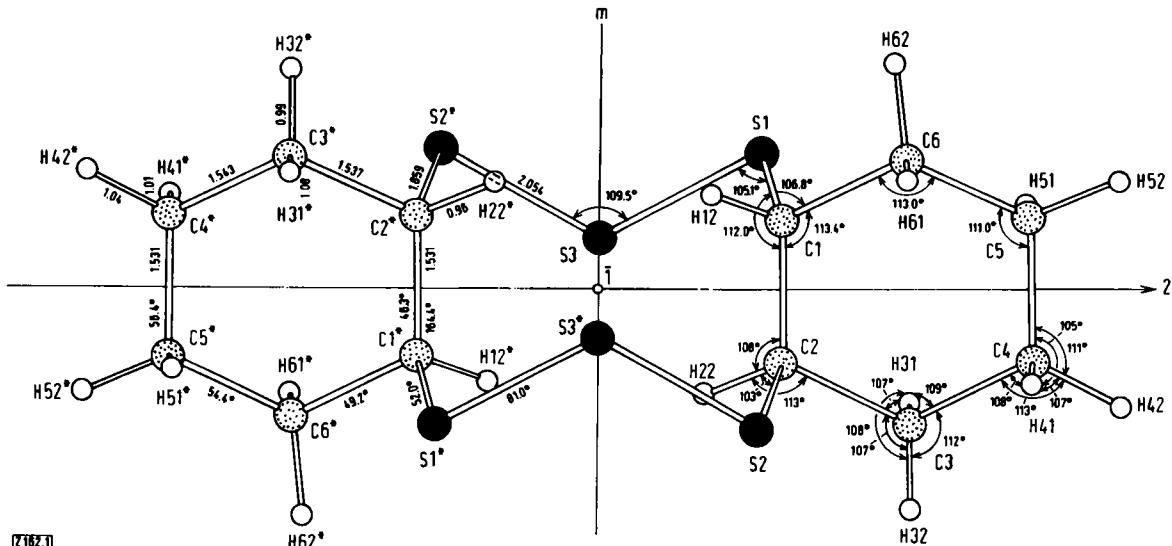


Abb. 1. Perhydrodibenzo[1,2,3,6,7,8]hexathiecin (1): Projektion auf die Ebene  $C1-C2-C1^*$  ( $C2^*$ ).

Die mit \* bezeichneten Atome sind den unmarkierten symmetriekivalenten (1). Die Angaben für Abstände ( $\text{\AA}$ ) und Winkel ( $^\circ$ ) wurden entsprechend der vollen Symmetrie des Moleküls ( $2/m$ ) gemittelt. Standardabweichungen der Bindungslängen und -winkel (ohne Mittelbildung):  $\sigma_{S-S}$ ,  $\sigma_{S-C}$ : 0.001–0.004  $\text{\AA}$ ;  $\sigma_{C-C}$ : 0.005–0.007  $\text{\AA}$ ;  $\sigma_{C-H}$ : 0.04–0.06  $\text{\AA}$ ;  $\sigma_{S-S-S}$ ,  $\sigma_{S-S-C}$ ,  $\sigma_{S-C-C}$ : 0.1–0.3  $^\circ$ ;  $\sigma_{C-C-C}$ : 0.3–0.4  $^\circ$ ;  $\sigma_{S-C-H}$ ,  $\sigma_{C-C-H}$ : 3  $^\circ$ ;  $\sigma_{H-C-H}$ : 4  $^\circ$ . Die Diederwinkel im zehn- und im sechsgliedrigen Ring sind ebenfalls angegeben.