

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

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

mol frei. Das Hydroperoxid kann sich bilden, wenn weitere 20 kcal/mol zugeführt werden; dies ist erst oberhalb von -20°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^[*], Alfred Gieren, Siegfried Hechtfischer und Walter Hoppe^[**]

Perhydrodibenzo[1,2,3,6,7,8]hexathiecin ($C_{12}H_{20}S_6$)^[2] (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^[3].

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^[4]. In einer anschließenden Fouriersynthese der phasierten U-Werte waren alle Schwefel- und Kohlenstoffatome sichtbar.

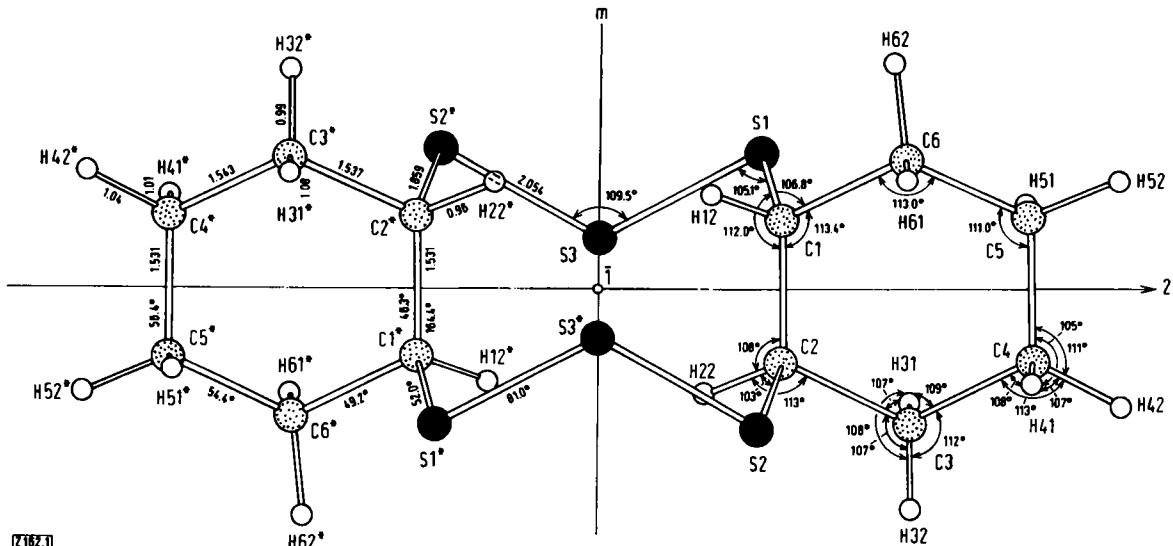


Abb. 1. Perhydrodibenzo[1,2,3,6,7,8]hexathiecin (1): Projektion auf die Ebene $C1-C2-C1^*$ ($C2^*$).

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

Die Verfeinerung nach der Methode der kleinsten Quadrate (volle Matrix) wurde zunächst isotrop und anschließend anisotrop ($R = 6.5\%$) durchgeführt. In einer Differenzfouriersynthese konnten die zehn größten Maxima den Wasserstoffatomen zugeordnet werden. Die weitere Verfeinerung mit den Wasserstoffatomen (S und C anisotrop, H isotrop) wurde bei einem R-Wert von 4.8% (für die beobachteten Reflexe) abgeschlossen. Im letzten Zyklus betrug die Veränderung der Parameter im Mittel 0.27 von der jeweiligen Standardabweichung.

Die Molekülstruktur zeigt Abbildung 1. Das Molekül besitzt ein kristallographisches Symmetriezentrum. Die Abweichungen von der höheren 2/m-Symmetrie sind nicht signifikant. Der zehngliedrige Ring hat eine dem Cyclodecan^[5] analoge Konformation mit acht synklinalen und zwei antiperiplanaren partiellen Konformationen; der Ring in (1) ist jedoch weniger gespannt. Aufgrund des Ersatzes von Kohlenstoffatomen durch Schwefelatome haben die intraanularen Wasserstoffatome ($H_{12}-H_{22}^*$ und $H_{12}^*-H_{22}$) einen von 1.8 ± 0.1 auf $2.3 \pm 0.1 \text{ \AA}$ vergrößerten Abstand. Die Diederwinkel im Hexathiecan unterscheiden sich von denen im Cyclodecan merklich; die C—S—S—S- und S—S—C—C-Diederwinkel betragen 81 bzw. 52°, der S—C—C—S-Diederwinkel 164°.

Die Stellung der an C1 und C2 gebundenen Schwefelatome ist transdialaxial bezüglich des Cyclohexanrings. Der Einbau der Atome C1 und C2 in den Hexathiecanring führt zu einer Abflachung der Sesselkonformation des Cyclohexanrings, wobei die Änderung sich besonders an C1 und C2 auswirkt. Die Abweichung des Diederwinkels der antiperiplanaren Konformation des S1—C1—C2—S2-Fragments vom Idealwert (180°) ist -16° gegenüber -27° bei der entsprechenden partiellen Konformation im Cyclodecangerüst. Eine größere Abweichung vom idealen Wert hätte eine verstärkte Einebnung des Cyclohexanrings zur Folge.

Die C—S (1.86 Å)- und S—S (2.05 Å)-Bindungsabstände deuten auf Einfachbindungen. Der S—S—S-Winkel (109.5°) ist gleich dem Tetraederwinkel, der Winkel an S1 ist um 4.5° kleiner.

Alle zwischenmolekularen Abstände sind gleich wie (oder größer als) die Summe der van-der-Waals-Radien. Wesentliche Einflüsse der Kristallpackung auf die Molekülkonformation sind deshalb auszuschließen.

Eingegangen am 28. Januar 1970 [Z 162]

[*] Prof. Dr. F. Fehér und Dr. F. Lemmer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln 1, Zülpicher Straße 47

[**] Prof. Dr. W. Hoppe, Dr. A. Gieren und
Dr. S. Hechtfischer
Abteilung für Röntgenstrukturforschung
am Max-Planck-Institut für Eiweiß- und Lederforschung
8 München 15, Schillerstraße 44–46

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik unterstützt.

[2] F. Fehér u. B. Degen, Angew. Chem. 79, 689 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 703 (1967).

[3] Vgl. F. Lemmer, Dissertation, Universität Köln 1969.

[4] W. Hoppe, S. Hechtfischer u. K. Zechmeister, Tagungsber. Sekt. Kristallkunde, dtsch. mineralog. Ges., Bern, 3.–5. Okt. 1968, S. 23; S. Hechtfischer, W. Steigemann u. W. Hoppe, Acta crystallogr., im Druck.

[5] E. Huber-Buser u. J. D. Dunitz, Helv. chim. Acta 49, 1821 (1966); 44, 2027 (1961); J. D. Dunitz u. K. Venkatesan, ibid. 44, 2023 (1961).

n-Ionisationspotentiale von Alkylbromiden^[1]

Von Joseph A. Hashmall und Edgar Heilbronner^[*]

Die einsamen Elektronenpaare (n) des σ -gebundenen Bromatoms eines Alkylbromids RBr besetzen die Atomorbitale $4p\pi_+$, $4p\pi_-$ und, in erster Näherung, $4p\sigma$. Im folgenden soll gezeigt werden, daß die photoelektron(PE)-spektroskopische Bestimmung der Ionisationspotentiale I(n) jener Prozesse

$RBr \rightarrow RBr^+ + e$, bei welchen das Elektron e den Atomorbitalen $4p\pi_+$ oder $4p\pi_-$ entstammt, sich als eine besonders bequeme und empfindliche Methode zur Erfassung induktiver und (hyper)konjugativer Effekte eignet. Für die Messung solcher Effekte bedeuten σ -gebundene Bromatome aus folgenden Gründen eine ideale Sonde:

1. Das n-Ionisationspotential ihrer $4p\pi$ -Elektronen liegt bei 9.5 bis 11 eV, d. h. in einem Bereich zwischen den normalen Ionisationspotentialen der C=C- π -Elektronen (≈ 9 eV) und der C—C- σ - sowie C—H- σ -Elektronen (≈ 10.5 eV).
2. Die im PE-Spektrum von RBr beobachtbaren n-Ionisationsbanden weisen, wegen des nichtbindenden Charakters der $4p\pi$ -Atomorbitale des Br-Atoms, scharfe 0-0-Übergänge auf (vgl. Abb. 1), die sich deutlich von den übrigen, breiten Banden abheben, sich leicht lokalisieren lassen und mit hoher Präzision gemessen werden können (vgl. dazu [2]).
3. Abgesehen von Sonderfällen (siehe unten) treten im PE-Spektrum von RBr jeweils zwei scharfe, der n-Ionisation entsprechende Banden im Abstand von 0.30 ± 0.01 eV auf (vgl. Abb. 1), was ihre Identifikation zusätzlich erleichtert und die Genauigkeit der Potentialmessung erhöht.
4. Die Alkylbromide sind leichter zugänglich, stabiler und für PE-spektroskopische Untersuchungen geeigneter als die entsprechenden Jodide.

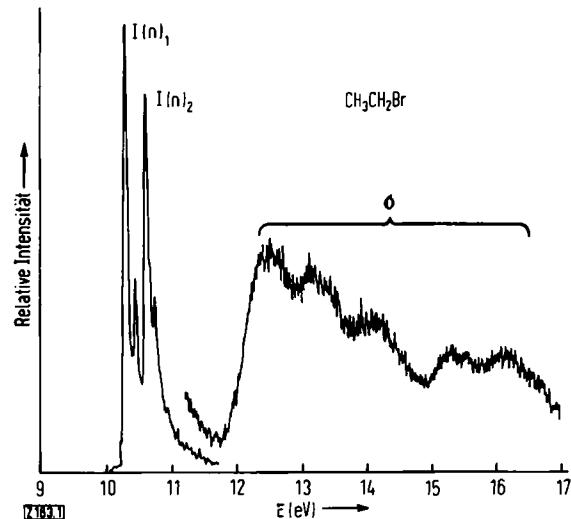


Abb. 1. Photoelektron-Spektrum von Äthylbromid (gemessen mit einem modifizierten Spektrometer [7] der Firma Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield, England). Die n-Bande ist mit reduzierter Empfindlichkeit aufgenommen. Der Abfall der Intensität nach höheren Potentialen ist teilweise apparaturbedingt.

Als Illustration sind die für eine Reihe von Alkylbromiden RBr gefundenen Ionisationspotentiale $I(n)_1$, $I(n)_2$, deren Mittelwert $\bar{I}(n) = (I(n)_1 + I(n)_2)/2$ und ihre Differenz $\Delta(n) = I(n)_1 - I(n)_2$ in der Tabelle zusammengestellt.

Tabelle: n-Ionisationspotentiale der Alkylbromide RBr (in eV). Mittlerer Fehler ca. ± 0.015 eV. $I(n)_1$ und $I(n)_2$ beziehen sich auf den 0-0-Übergang.

R	$I(n)_1$	$I(n)_2$	$\bar{I}(n)$	$\Delta(n)$
CH_3	10.53	10.85	10.69	0.32
CH_3CH_2	10.30	10.61	10.45 _s	0.31
$CH_3CH_2CH_2$	10.18	10.49	10.33 _s	0.31
$CH_3CH_2CH_2CH_2$	10.13	10.44	10.28 _s	0.31
$(CH_3)_2CH$	10.12	10.41	10.26 _s	0.29
$(CH_3)_3C$	9.95	10.24	10.09 _s	0.29
$(CH_3)_2CHCH_2$	10.10	10.41	10.25 _s	0.31
$(CH_3)_3CCH_2$	10.04	10.34	10.19	0.30

Bemerkungen:

1. Bei den Radikal-Kationen RBr^+ mit R = Methyl und tert.-Butyl, in welchen das Bromatom auf einer dreizähligen Achse liegt, entsprechen $I(n)_1$ und $I(n)_2$ den Zuständen $^2\Pi_{3/2}$ und $^2\Pi_{1/2}$, die durch Spin-Bahn-Kopplung um -0.31 eV aufge-