

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<sup>[5]</sup> analoge Konformation mit acht synkinalen 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  $1.8 \pm 0.1$  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  $-16^\circ$  gegenüber  $-27^\circ$  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<sup>[1]</sup>

Von Joseph A. Hashmall und Edgar Heilbronner<sup>[\*]</sup>

Die einsamen Elektronenpaare (n) des  $\sigma$ -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  $\sigma$ -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- $\pi$ -Elektronen ( $\approx 9$  eV) und der C—C- $\sigma$ - sowie C—H- $\sigma$ -Elektronen ( $\approx 10.5$  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  $0.30 \pm 0.01$  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.

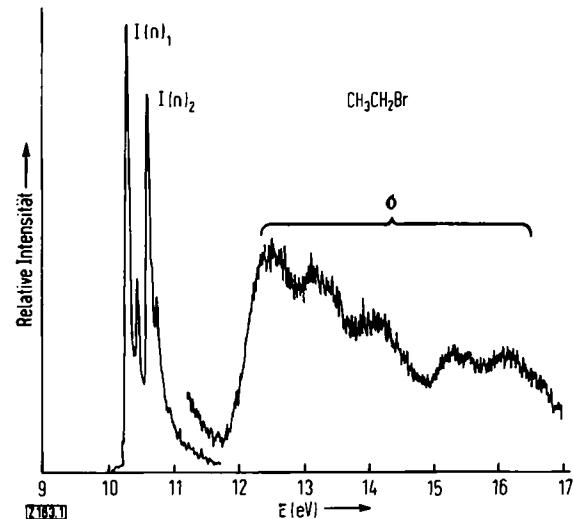


Abb. 1. Photoelektron-Spektrum von Äthylbromid (gemessen mit einem modifizierten Spektrometer [7] der Firma Perkin-Elmer Ltd., Beaconsfield, England). Die n-Bande ist mit reduzierter Empfindlichkeit aufgenommen. Der Abfall der Intensität nach höheren Potentialen ist teilweise apparaturbedingt.

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.  $\pm 0.015$  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 <sub>s</sub>	0.31
$CH_3CH_2CH_2$	10.18	10.49	10.33 <sub>s</sub>	0.31
$CH_3CH_2CH_2CH_2$	10.13	10.44	10.28 <sub>s</sub>	0.31
$(CH_3)_2CH$	10.12	10.41	10.26 <sub>s</sub>	0.29
$(CH_3)_2C$	9.95	10.24	10.09 <sub>s</sub>	0.29
$(CH_3)_2CHCH_2$	10.10	10.41	10.25 <sub>s</sub>	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-

spalten sind [3]. Diese Aufspaltung bleibt auch dann erhalten, wenn RBr keine mehrzählige Achse mehr besitzt. Offensichtlich wird die lokale Zylindersymmetrie am Bromatom nur in vernachlässigbarem Ausmaß durch einen niedrigsymmetrischen Alkylrest gestört, wie die innerhalb der Fehlgrenzen konstanten Aufspaltungen  $\Delta(n)$  zeigen.

2. Die Abhängigkeit des mittleren Ionisationspotentials ( $\bar{I}(n)$ ) von R ist in Abbildung 2 dargestellt. Methylsubstitution in Stellung  $\alpha$  zum Bromatom verschiebt  $\bar{I}(n)$  im Mittel um  $-0.2$  eV, in Stellung  $\beta$  im Mittel um  $-0.09$  eV pro Methylgruppe.

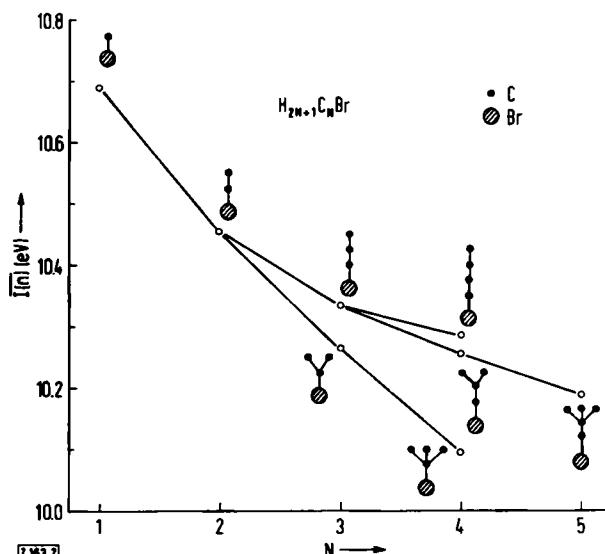
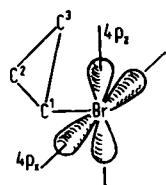


Abb. 2. Abhängigkeit des mittleren n-Ionisationspotentials der Alkylbromide RBr vom Alkylrest R.

3. Bezogen auf die erste Bande im PE-Spektrum des Alkans RH<sup>[4]</sup>, ist die entsprechende Bande der Folge von  $\sigma$ -Banden im PE-Spektrum des Alkylbromids RBr um jeweils  $0.4$  eV nach höheren Potentialen verschoben, wenn man sich auf die adiabatischen Ionisationspotentiale (Bandenanstieg) stützt.

4. Während z. B. die Werte für Cyclohexylbromid ( $\bar{I}(n) = 10.02$  eV;  $\Delta(n) = -0.29$  eV) durchaus den Erwartungswerten entsprechen, schafft der Rest R = Cyclopropyl einen Sonderfall. Im PE-Spektrum des Cyclopropylbromids findet man nur eine ausgeprägte n-Ionisationsbande mit scharfem 0-0-Übergang bei  $10.41$  eV, welche man dem  $4p_z$ -Elektronenpaar zuschreiben kann.



Das zur  $C^2-C^3$ -Bindung des Cyclopropylrests parallel orientierte  $4p_x$ -Orbital konjugiert mit einem der Walsh-Orbitale<sup>[5]</sup> des Cyclopropylrests und ruft so eine feinstrukturierte breitere Bande bei  $9.53$  (adiabatisch) bzw.  $9.66$  eV (vertikal) hervor (vgl. dazu [6]).

Eingegangen am 29. Januar 1970 [Z 163]

[\*] Dr. J. A. Hashmall und Prof. Dr. E. Heilbronner  
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität  
CH-4056 Basel, Klingelbergstraße 80 (Schweiz)

[1] 11. Mitteilung über Anwendungen der Photoelektronenspektroskopie. Diese Arbeit ist Teil des Projekts Nr. 2.120.69 SR des Schweizerischen Nationalfonds. — 10. Mitteilung: E. Heilbronner u. K. A. Muszkat, J. Amer. chem. Soc., im Druck.

[2] D. C. Frost, C. A. McDowell u. D. A. Vroom, J. chem. Physics 46, 4255 (1967); W. C. Price, ibid. 4, 539, 547 (1936).  
[3] G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure. Van Nostrand, New York 1950, Bd. I, S. 214.

- [4] K. Watanabe, T. Nakayama u. J. Motte, J. quantitative Spectroscopy radiative Transfer 2, 369 (1962); M. I. Al-Joboury u. D. W. Turner, J. chem. Soc. (London) 1964, 4434; M. J. S. Dewar u. S. D. Worley, J. chem. Physics 50, 654 (1969).  
[5] A. D. Walsh, Trans. Faraday Soc. 45, 179 (1949).  
[6] G. A. Olah u. C. U. Pittnow, Advances physic. org. Chem. 4, 333 (1966).  
[7] D. W. Turner, Proc. Roy. Soc. (London) A 307, 15 (1968).

### Chemilumineszenz bei der oxidativen Bildung von Triplet-Zuständen des Anthrasemichinon- und Anthrachinon-2-sulfonats

Von Joachim Stauff und Peter Bartolmes<sup>[\*]</sup>

Hydrochinone, die  $O_2$  zu  $H_2O_2$  reduzieren, emittieren dabei ein schwaches Licht, das mit einem empfindlichen Photodetektor registriert werden kann.

Ein solches Leuchten lässt sich indes auch beobachten, wenn etwa Anthrachinon-2-sulfonat an einer Pt-Kathode bei  $pH = 12.5$  unter Argon zum Semichinon reduziert und so der Einwirkung von  $O_2$  ausgesetzt wird. Obwohl aufgrund des Gleichgewichts  $Q + HQ \rightleftharpoons 2 SQ$  ( $Q$  = Chinon,  $SQ$  = Semichinon,  $HQ$  = Hydrochinon) auch unter diesen Bedingungen  $HQ$  vorhanden ist, ist die mögliche Bildung von  $O_2^-$ -Radikalionen nach  $SQ + O_2 \rightarrow O_2^-$  zunächst nicht auszuschließen.

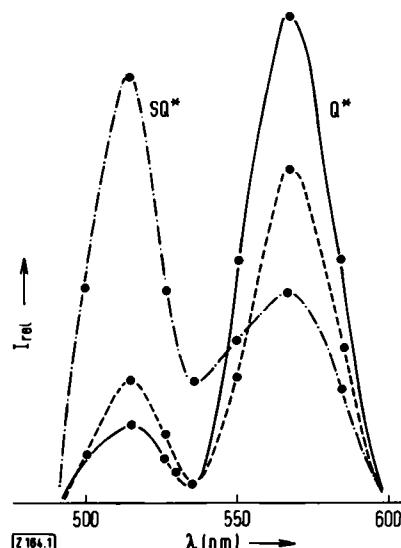


Abb. Chemilumineszenz-Spektren der Reaktionen Anthrasemichinon-2-sulfonat + Hexacyanoferrat(III) (—), Anthrachinon-2-sulfonat + Hexacyanoferrat(III) (---) und Anthrachinon-2-sulfonat +  $O_2$  (· · ·).

In einem solchen Falle könnte die Chemilumineszenz von Singulett-Sauerstoff herrühren<sup>[1]</sup>, der bei der Rekombination von aus  $O_2^-$  und  $H^+$  entstehenden  $O_2H$ -Radikalen gebildet wird. Eine Chemilumineszenz gleicher Art tritt aber auch bei der Oxidation von HQ oder SQ mit  $K_3[Fe(CN)_6]$  bei völliger Abwesenheit von Sauerstoff (Ar-Atmosphäre) auf; die die Photonen aussendenden angeregten Zustände können daher nicht von Sauerstoff-Spezies, sondern müssen von den beteiligten organischen Molekülen stammen. Die Quantenausbeute dieser Reaktion beträgt  $\approx 10^{-10}$  Einstein/mol. Die Reaktion ist insofern bemerkenswert, als sie zu den als Ausnahme angesehenen Fällen zu gehören scheint, wo Chemilumineszenz ohne Beteiligung von Sauerstoff oder Peroxiden erzeugt werden kann<sup>[2]</sup>.

Da die Oxidation mit Hexacyanoferrat(III) zwangsläufig nur in Einelektronenschritten vor sich gehen kann, lässt sich durch Veränderung des Verhältnisses  $q = [Fe(CN)_6]^{3-} / \text{Reduktans}$  prüfen, welche von den Reaktionen