

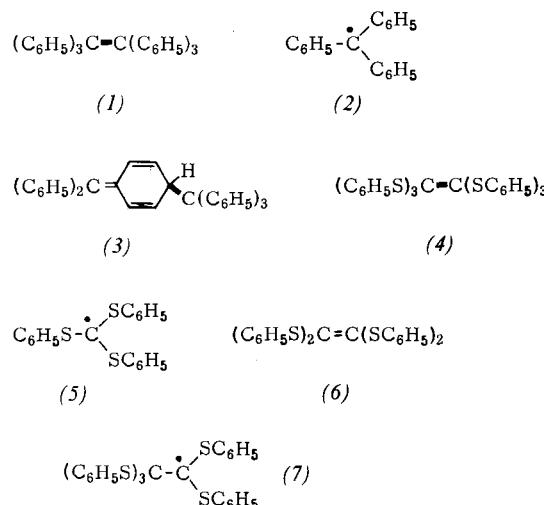
- [3] Für eine Diskussion der hier nicht behandelten instabilen chemischen Zwischenprodukte, wie sie bei einem dem Gamma-Resonanzübergang vorangehenden β^- -, β^+ - oder γ -Zerfall oder K-Einsfang auftreten können, siehe z. B.: W. Trifshäuser u. P. P. Craig, Phys. Rev. 162, 162 (1967); 162, 274 (1967); G. K. Wertheim, ibid. 124, 764 (1961); J. G. Mullen u. H. N. Ok, ibid. 168, 550 (1968); G. J. Perlouw u. H. Yoshida, J. Chem. Phys. 49, 1474 (1968); P. Rother, F. Wagner u. U. Zahn, Radiochim. Acta 11, 203 (1969).
- [4] A. R. Bodmer, Proc. Phys. Soc. (London) A 66, 1041 (1953).
- [5] D. A. Shirley, Rev. Mod. Phys. 36, 339 (1964).
- [6] L. R. Walker, G. K. Wertheim u. V. Jaccarino, Phys. Rev. Lett. 6, 98 (1961).
- [7] R. E. Watson: Solid State and Molecular Theory Group. Tech. Rep. No. 12, MIT 1959; Phys. Rev. 118, 1036 (1960).
- [8] V. I. Goldanskii, At. Energy Rev. 1, 3 (1963).
- [9] J. Danon: Applications of the Mössbauer Effect in Chemistry and Solid State Physics. Tech. Rep. Ser. Int. At. Energy Agency 50, 89 (1966).
- [10] V. I. Goldanskii, E. F. Makarov u. R. A. Stukan, Teor. Eksp. Khim. Akad. Nauk Ukr. SSR 2, 504 (1966).
- [11] E. Šimánek u. Z. Šroubek, Phys. Rev. 163, 275 (1967).
- [12] E. Šimánek u. A. Y. C. Wong, Phys. Rev. 166, 348 (1968).
- [13] C. K. Jørgensen, Progr. Inorg. Chem. 4, 73 (1962).
- [14] A. Viste u. H. B. Gray, Inorg. Chem. 3, 1113 (1964).
- [15] G. Kaindl, W. Potzel, F. Wagner, U. Zahn u. R. L. Mößbauer, Z. Physik 226, 103 (1969).
- [16] H. B. Gray u. N. A. Beach, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2922 (1963).
- [17] R. C. Shulman u. S. Sugano, J. Chem. Phys. 42, 39 (1965).
- [18] H. G. Drickamer, R. W. Vaughan u. A. R. Champion, Accounts Chem. Res. 2, 40 (1969); S. C. Fung u. H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. 51, 4353, 4360 (1969); H. G. Drickamer, G. K. Lewis, Jr. u. S. C. Fung, Science 163, 885 (1969).
- [19] W. A. Graham, Inorg. Chem. 7, 315 (1968).
- [20] H. D. Bartunek, W. Potzel u. R. L. Mößbauer, Z. Physik, im Druck.
- [21] G. M. Bancroft, M. J. Mays u. B. E. Prater, J. Chem. Soc. A 1970, 956.
- [22] C. K. Jørgensen: Absorption Spectra and Chemical Bonding in Complexes. Pergamon Press, Oxford 1962.
- [23] J. Danon in V. I. Goldanskii u. R. H. Herber: Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. Academic Press, New York 1968 Kap. 3.
- [24] B. D. Josephson, Phys. Rev. Lett. 4, 341 (1960).
- [25] G. A. Sawatzky u. J. Hupkes, Phys. Rev. Lett. 25, 100 (1970).

ZUSCHRIFTEN

Homolyse der Äthan-C—C-Bindung. — Nachweis von Tris(phenylthio)methyl durch ^{13}C -Markierung^{**}

Von Dieter Seebach, Hartmut B. Stegmann und Albert K. Beck[†]

Seit Anfang dieses Jahrhunderts hielt man Hexaphenyläthan (1) für das einfachste Äthan, dessen C—C-Bindung schon bei Raumtemperatur dissoziiert. Kürzlich wurde bewiesen, daß das Tritylradikal (2)^[1] in Wirklichkeit zu (3)^[2] dimerisiert^[3]. Wir berichteten, daß aus dem persubstituierten Äthan (4) wenig oberhalb 100°C ein ESR-spektroskopisch bequem nachweisbares Radikal entsteht^[4]:



[*] Doz. Dr. D. Seebach und A. K. Beck
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

Doz. Dr. H. B. Stegmann
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

[**] Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

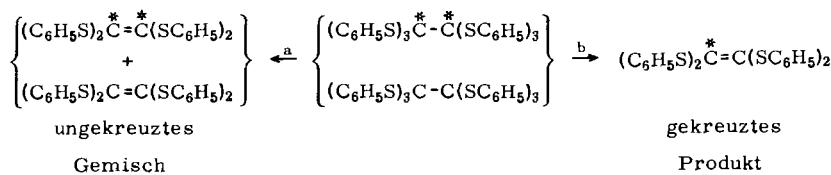
sein Spektrum, das keine Hyperfeinstruktur zeigt, haben wir im wesentlichen aufgrund chemischer Befunde dem Methyl (5) zugeschrieben: vier der fünf mit >95% Ausbeute isolierten Produkte^[5] der Pyrolyse von (4) leiten sich vom „halben Molekül“ ab; das fünfte ist das Äthylen (6), welches auch über das Äthyl (7) aus dem Äthan direkt entstanden sein könnte.

Mit an den zentralen C-Atomen ^{13}C -markiertem Äthan (4) konnten wir jetzt folgende Fragen klären:

1. Beobachten wir tatsächlich das ESR-Spektrum des Methyls (5)?
2. Wird die leichte Dissoziation des Äthans (4) durch Stabilisierung des sich bildenden Methylen infolge Delokalisierung des ungepaarten Elektrons auf die drei S-Atome verursacht?
3. Entsteht auch das Äthylen (6) nach vorheriger Dissoziation des Äthans?

Zu 60% ^{13}C -markierte Ameisensäure (0.50 g = 10.8 mmol) und Thiophenol (3.30 ml = 33.0 mmol) lieferte^[6] (HCl-Katalyse, 14 Tage Röhren bei 20°C) mit 72% Ausbeute markiertes Tris(phenylthio)methan; das NMR-Spektrum des Methinwasserstoffs ist in Abb. 1a wiedergegeben: $J_{^{13}\text{C}-\text{H}} = 168$ Hz, 60% ^{13}C - und 40% ^{12}C -Moleküle. Proben des aus dem Methan hergestellten^[7], markierten Äthans (4) zeigten beim Erhitzen mit Xylol das ESR-Spektrum von Abb. 1b^[8]. Die relativen Intensitäten der drei Linien verhalten sich wie 3:4:3, was einem Methylradikal mit 60% ^{13}C -Gehalt entspricht. Die Kopplungskonstante $a_{^{13}\text{C}} = 43.69$ Gauss ist groß^[9] und könnte dafür sprechen, daß das einsame Elektron nur wenig auf die drei S-Atome des Tris(phenylthio)methyls delokalisiert ist. Da die entsprechenden π - σ -Parameter nicht bekannt sind, ist eine genaue Ermittlung der Spindichtheverteilung noch nicht möglich^[10]. Mit dem paramagnetischen Molekül (7) ist das Spektrum unvereinbar, wie ein Blick auf das für dieses Äthylradikal simulierte^[11] Spektrum zeigt (Abb. 1c).

Die Frage nach der Entstehung von (6) läßt sich durch folgenden Kreuzungsversuch entscheiden:



Bildet sich das Äthylen ohne vorherige Dissoziation aus Äthan (Weg a), so muß ein Gemisch von markiertem und unmarkiertem Äthan bei der Pyrolyse Äthylen von anderer

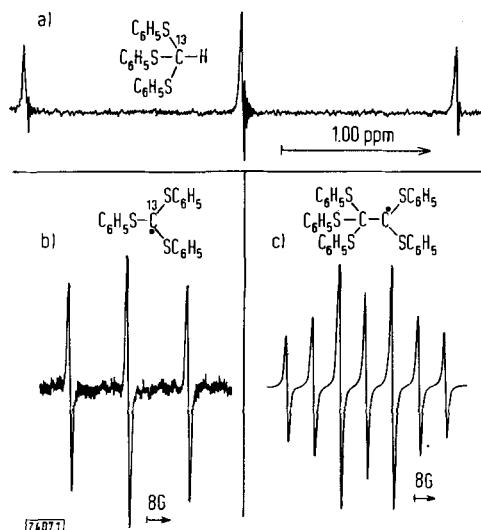


Abb. 1. a) ^1H -NMR-Spektrum von markiertem Tris(phenylthiomethan). – b) ESR-Spektrum von markiertem Tris(phenylthiomethyl). – c) Für markiertes Pentakis(phenylthio)äthyl simuliertes ESR-Spektrum.

Isotopenzusammensetzung ergeben, als wenn eine Dissoziation vorgelagert ist (Weg b). Die in Tabelle 1 angegebenen Zahlen beweisen, daß Kreuzung eintritt. Da, wie wir

[1] M. Gomberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 33, 3150 (1900).

[2] P. Jacobson, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 38, 196 (1905).

[3] H. Lankamp, W. T. Nauta u. C. MacLaren, Tetrahedron Lett. 1968, 249; R. G. Guthrie u. G. R. Weisman, Chem. Commun. 1969, 1316; H. A. Staab et al., Chem. Ber. 103, 1101 (1970); H. Volz et al., Tetrahedron 26, 5343 (1970).

[4] D. Seebach, A. K. Beck u. H. B. Stegmann, Tetrahedron Lett. 1970, 1933.

[5] Tris(phenylthiomethan), Tetrakis(phenylthiomethan) (vor allem durch Fragmentierung im Massenspektrometer getäuscht, ordnen wir dieser Substanz fälschlicherweise die Struktur eines Episulfids zu [4]), Dithiobenzoesäure-phenylester und Diphenyldisulfid.

[6] B. Holmberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 40, 1740 (1907).

[7] D. Seebach, Angew. Chem. 79, 469 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 443 (1967).

[8] Beim Erhitzen von markiertem Tetrakis(phenylthiomethan) tritt dasselbe Spektrum auf, vgl. [4].

[9] Gemessene und berechnete ^{13}C -Kopplungskonstanten für das lokalisierte Methylradikal liegen im gleichen Bereich: K. Scheffler u. H. B. Stegmann: Elektronenspinresonanz. Springer, Berlin 1970, S. 183.

[10] Die kostspielige Markierung von (4) mit ^{33}S zur Bestimmung der Kopplung mit dem Schwefel ist geplant.

[11] Zur Berechnung wurde die experimentelle $\alpha-^{13}\text{C}$ -Kopplung von 43.69 Gauss, eine $\beta-^{13}\text{C}$ -Kopplung von 22.00 Gauss, entsprechend den experimentellen Werten von H. L. Strauß u. G. K. Fraenkel, J. Chem. Phys. 35, 1738 (1961), und eine statistische Verteilung der ^{13}C -Kerne auf die beiden zentralen C-Atome von (7), also 16% ohne ^{13}C , 48% mit einem ^{13}C und 36% mit zwei ^{13}C , angenommen. Die Simulation wurde mit Hilfe des CDC-3300-Rechners des Zentrums für Datenverarbeitung der Universität Tübingen durchgeführt.

in einem getrennten Versuch prüften, bis 250°C keine Kreuzung zwischen markiertem und unmarkiertem Äthylen (6)

Tabelle 1. Massenspektroskopisch bestimmte und berechnete ^{13}C -Isotopenverteilung in (6), das bei der Pyrolyse eines 1:1-Gemisches von zu 60% markiertem und unmarkiertem (4) entstand (10 Std. Rückfluß in Pyridin unter Argon).

Zahl der ^{13}C -Atome in (6)	Prozentualer Anteil der Massen 460, 461, 462 berechnet ohne Kreuzung	mit Kreuzung	gefunden
0	58.0%	49.0%	52.5%
1	24.0%	42.0%	39.1%
2	18.0%	9.0%	8.4%

erfolgt, muß der Bildung der Äthylenmoleküle eine Homolyse der Äthanbindung vorausgehen.

Eingegangen am 2. April 1971 [Z 407]

Reversibilität der Bromierung von N-Alkylanilinen^[1]

Von Franz Effenberger und Peter Menzel^[2]

Mit Ausnahme von Alkylierung, Sulfonierung und Jodierung gelten elektrophile Substitutionen an Aromaten als irreversibel^[2]. Bei starkem Erhitzen in Gegenwart von Lewissäuren hat man jedoch auch bei bromierten Aromaten Isomerisierung, Disproportionierung und Enthalogenierung beobachtet^[3].

Für die Leichtigkeit der Rückreaktion bei elektrophilen Substitutionen ist die Stabilisierung des intermediär auftretenden σ -Komplexes entscheidend^[3, 4], die durch sterische und elektronische Faktoren zu beeinflussen ist. Da NR_2 -Substituenten kationische Zwischenstufen besonders stark stabilisieren^[5], sind Isomerisierungen und Enthalogenierungen am ehesten bei Dialkylamino-halogen-benzolen zu erwarten.

Erhitzt man 0.1 M Lösungen der Hydrobromide (1) bis (6) in Chloroform drei Stunden im Bombenrohr auf 120°C, so entstehen die in Tabelle 1 aufgeführten Anilin-Gemische; bereits unter diesen relativ milden Bedingungen finden wir einen hohen Anteil an Isomerisierungs-, Enthalogenierungs- und Entalkylierungsprodukten. Die Reaktionen erfolgen – erheblich langsamer – auch schon bei 80°C; bei 60°C bedarf es 160-stündigen Erhitzens, um merkliche Umsätze zu erzielen.

Kürzlich wurde über bereits bei Raumtemperatur ablaufende Isomerisierungs- und Disproportionierungsreaktionen von *p*-Bromphenolen berichtet^[6]. Unsere Befunde legen den Schluß nahe, daß hierbei keine echte Umkehrung der Aromatenreaktion über σ -Komplexe vorliegt; wahrscheinlicher ist ein Verlauf über tautomere chinoide Zwischenstufen. Die Eignung von Substituenten zur Stabili-

[*] Prof. Dr. F. Effenberger und Dipl.-Chem. P. Menzel
Institut für Organische Chemie der Universität
7 Stuttgart, Azenbergstr. 14–18