

trans-7-Heptadecen: 61140-92-9 / cis-9-Octadecen: 61140-93-0 /  
trans-9-Octadecen: 61140-94-1 / cis-1-Methoxy-3-dodecen: 61140-95-2 /  
trans-Isomer: 61178-30-1 / cis-1-Methoxy-9-octadecen: 61140-96-3 /  
trans-Isomer: 61140-97-4 /  
cis-1-(Acetyloxy)-15-(methoxycarbonyl)-7-pentadecen: 61140-98-5 /  
trans-Isomer: 61140-99-6 / cis-3-Methyl-2-penten: 59175-40-5 /  
trans-Isomer: 59175-39-2 / cis-3-Methyl-3-decen: 61141-00-2 /  
trans-Isomer: 61141-01-3 / 2-Methyl-1-phenyl-1-propen: 10152-58-6 /  
cis-1-(Acetyloxy)-4-methyl-3-hexen: 39815-49-1 /  
trans-Isomer: 61141-02-4 / Isomere Diol (Isomer 1 und Isomer 2):  
2,3-Decandiol: 19721-81-4, 19721-82-5 / 2,3-Octandiol: 37163-98-7,  
37163-97-6 / 2,3-Dodecandiol: 61141-03-5, 61141-04-6 /  
6,7-Heptadecandiol: 61141-05-7, 61141-06-8 / 9,10-Octadecandiol:  
61177-05-7, 61177-06-8 / 1-Methoxy-3,4-dodecandiol: 61141-07-9,  
61178-31-2 / 1-Methoxy-9,10-octadecandiol: 61141-08-0, 61141-09-1 /  
Methyl-16-(acetyloxy)-9,10-dihydroxyhexadecansäure: 57491-56-2,  
57491-57-3 / 3-Methyl-2,3-pentandiol: 38217-38-8, 38217-39-9 /  
3-Methyl-3,4-decandiol: 61141-10-4, 61141-11-5 / 1-Phenyl-2-methyl-1,2-  
propanediol: 20907-13-5 / 1-(Acetyloxy)-4-methyl-3,4-hexandiol:  
61141-12-6, 39815-50-4.

- [1] a) L. Hevesi, J. Hontoy, A. Krief, J. Lubochinsky u. B. Lubochinsky, Bull. Soc. Chim. Belg. 84, 709 (1975); b) D. Van Ende u. A. Krief, Tetrahedron Lett. 1975, 2709; c) A. M. Léonard-Coppens u. A. Krief, ibid. 1976, 3227; d) J. Rémon u. A. Krief, ibid. 1976, 3743.
- [2] Die Nützlichkeit der Gaschromatographie ist durch Trennprobleme und die notwendige Eichung mit authentischen Verbindungen eingeschränkt. Die direkte NMR-Spektroskopie führt bei Olefinen nur dann bequem zum Ziel, wenn die Substituenten funktionelle Gruppen enthalten; Übersicht: G. J. Martin u. M. L. Martin, Progr. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. 8 (1972).
- [3] A. Krief, C. R. Acad. Sci. Ser. C 275, 459 (1972).
- [4] a) E. J. Corey u. R. A. E. Winter, J. Am. Chem. Soc. 85, 2677 (1963); b) E. J. Corey, F. A. Carey u. R. A. E. Winter, ibid. 87, 934 (1965).
- [5] Alle  $^1\text{H}$ -NMR-Messungen wurden mit einem MH100-JEOL-100MHz-Gerät ausgeführt.
- [6] Die Epoxide werden durch schnelle Zugabe einer Lösung des Olefins in Dichlormethan bei  $0^\circ\text{C}$  (beim Arbeiten im kleinen Maßstab) zu einer Lösung von 1,2 Äquivalenten *m*-Chlorperoxybenzoesäure im gleichen Lösungsmittel dargestellt. – Die Diol synthetisiert man a) durch Hydrolyse der Epoxide bei Raumtemperatur in Dimethoxyethan/Wasser (2:1 v/v); Katalysator:  $\text{HClO}_4$  (70 % in Wasser), oder b) aus den Olefinen durch Zugabe einer Lösung von  $\text{OsO}_4$  (5 % Überschuß) in wasserfreiem Pyridin zu einer Lösung des Olefins in Pyridin bei  $10^\circ\text{C}$ . Nach 4 h bei Raumtemperatur setzt man 10 Äquivalente  $\text{NaHSO}_3$  in Wasser/Pyridin (2:3 v/v) zu und läßt 17 h reagieren. – Die Thionocarbonate [1a, 3, 4] werden durch Erhitzen von 1 Äquivalent Diol mit 2 Äquivalenten Thiocarbonyldiimidazol ( $\text{Im}_2\text{CS}$ ) auf  $100^\circ\text{C}$  unter  $\text{N}_2$  in wasserfreiem Toluol dargestellt. – Die Umwandlung der Thionocarbonate in Olefine gelingt nach [4a]. – Alle Reaktionen – speziell bei quantitativen Analysen von Mischungen – müssen vollständig ablaufen (dünnschichtchromatographische Kontrolle). Es darf auch keines der Isomere ganz oder teilweise entfernt werden.

## Instabile Zwischenprodukte in der Gasphase<sup>[1]</sup>: Der thermische Zerfall von Alkylsulfiden $\text{RS}_n\text{R}^{[2]}$

Von Hans Bock und Shamsheer Mohmand<sup>[\*]</sup>

Photoelektronen-Spektrometer liefern in Form von Ionisations-Bandenmustern „Fingerabdrücke“ von Molekülen. PE-Spektren eignen sich daher zur Analyse insbesondere gasförmiger Reaktionsprodukte und somit zur Optimierung von Gasphasen-Reaktionen: Mit 100 bis 200 mg Substanz kann innerhalb eines Tages die Temperaturabhängigkeit einer Reaktion bei 0,1 Torr z.B. zwischen 300 und 1500 K in Schritten von 50 K abgetastet werden.

Als ein Beispiel<sup>[3]</sup> sei die Pyrolyse von Di-*tert*-butyldisulfid in einem 0,5 m langen, offenbeheizten Quarzrohr angeführt: Die kontinuierlich registrierten PE-Spektren zeigen, daß die Zersetzung bei 650 K beginnt (Abb. 1: a/b) und bei 690 K Ofentemperatur vollständig ist, und daß als gasförmige Produkte ausschließlich  $\text{H}_2\text{S}$ <sup>[4]</sup> und Isobuten<sup>[4]</sup> entstehen (Abb. 1: c). Zusätzlich scheidet sich außerhalb der Ofenzone an der Rohrwand Schwefel ab.

[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dipl.-Chem. S. Mohmand  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70

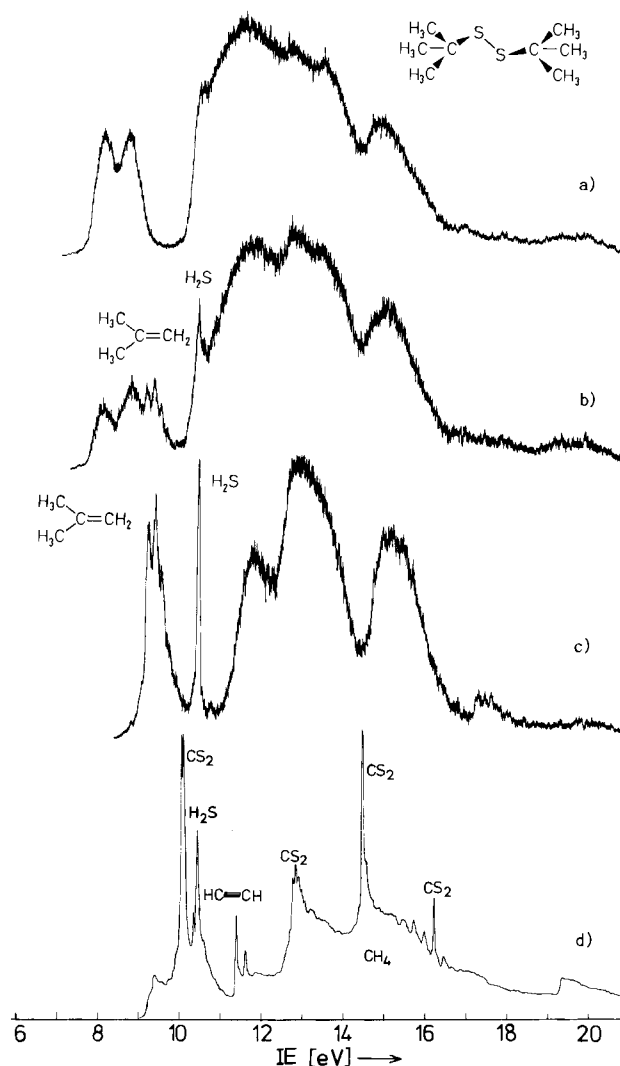
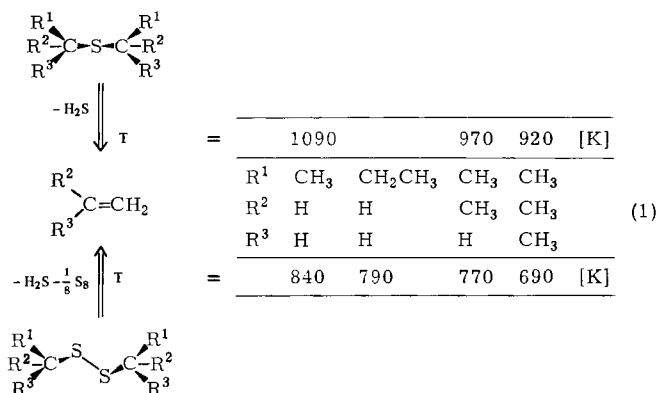


Abb. 1. PE-Spektren von Di-*tert*-butyldisulfid (a) und seinen Thermolyseprodukten bis 690 K (b und c) sowie bei 1400 K (d).

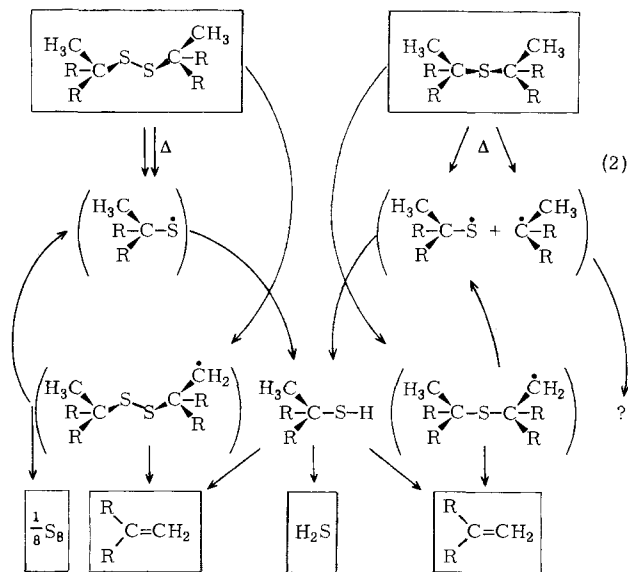
Wie Di-*tert*-butyldisulfid zerfallen viele organische und anorganische Verbindungen<sup>[3]</sup> unter PE-Spektrometer-Bedingungen bei relativ niedrigen Temperaturen über „Reaktionskanäle“, die quantitativ zu einheitlichen Reaktionsprodukten führen (vgl. Abb. 1: c). Dabei werden meist thermodynamisch günstige „Abgangs-Moleküle“ wie Halogenwasserstoffe, Stickstoff, Schwefelwasserstoff, Schwefeldioxid, Kohlenoxide etc. abgespalten<sup>[1, 3]</sup>. Hingegen führt stärkeres „Aufheizen“ bei höherer Temperatur häufig zu einem „Versprätzen“ in solche Bruchstücke, die unter diesen Bedingungen energetisch bevorzugt sind; so belegt das PE-Spektrum der Zersetzungsprodukte von Di-*tert*-butyldisulfid bei 1400 K die Anwe-



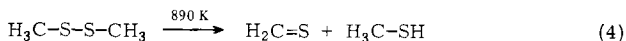
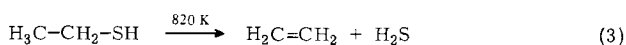
senheit von Spezies wie  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{CH}_4$  oder  $\text{H}_2$ <sup>[4]</sup> (Abb. 1: d).

Alle in Schema (1) aufgeführten Dialkylsulfide oder -disulfide eliminieren bei 0.1 Torr und den angegebenen Temperaturen quantitativ Schwefelwasserstoff und gegebenenfalls Schwefel, es entstehen die entsprechenden Alkene.

Disulfide zerfallen bei etwa 200 K niedrigerer Temperatur als die Sulfide; die Zersetzungstemperatur sinkt weiter mit höherer Methylsubstitution sowie zunehmender Kettenverzweigung. Die Befunde (1) entsprechen der Erwartung, daß eine SS-Bindung ( $\Delta H_b \approx 226 \text{ kJ/mol}$ ) leichter gespalten werden sollte als eine CS-Bindung ( $\Delta H_b \approx 272 \text{ kJ/mol}$ ), und legen darüber hinaus ein teilweise gemeinsames Produktbildungs-Schema für die  $(\text{CH}_3\text{CR}_2)_2\text{S}_n$ -Pyrolysen ( $n=1, 2$ ;  $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ) nahe:



Angenommen wird, daß über Alkylthio-Radikale eine Kettenreaktion abläuft. Die ebenfalls PE-spektroskopisch untersuchten Thermolysereaktionen von Ethylhydrosulfid sowie Dimethyldisulfid<sup>[5]</sup>



stützen das hypothetische Produktbildungs-Schema (2).

Eingegangen am 2. November 1976 [Z 599a]

CAS-Registry-Nummern:

Ethylsulfid: 352-93-2 / Propylsulfid: 111-47-7 / Isopropylsulfid: 625-80-9 / *tert*-Butylsulfid: 107-47-1 / Ethyldisulfid: 110-81-6 / Propyldisulfid: 629-19-6 / Isopropyldisulfid: 4253-89-8 / *tert*-Butyldisulfid: 110-06-5 / Ethen: 74-85-1 / 1-Propen: 115-07-1 / 2-Methyl-1-propen: 115-11-7 / Acetylen: 74-86-2.

[1] 6. Mitteilung. – 5. Mitteilung: H. Bock, B. Solouki, G. Bert u. P. Rosmus, J. Am. Chem. Soc., im Druck. Zugleich 66. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften. – 65. Mitteilung: P. Rosmus, B. Solouki u. H. Bock, Chem. Phys., im Druck.

[2] Diplomarbeit S. Mohmand, Universität Frankfurt 1976.

[3] H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, G. Bert, T. Hirabayashi, F. John, S. Mohmand, H. Müller, H. E. Rohwer, U. Stein, J. Wittmann u. H. Zacharias, unveröffentlicht.

[4] Die zur PE-spektroskopischen Analyse benötigten Vergleichsspektren finden sich schon weitgehend in Büchern wie D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1970 oder in den zahlreichen Reviews über bestimmte Verbindungsklassen zusammengefaßt. Die zu erwartenden PE-Bandenmuster lassen sich meist ausgehend von der Molekülsymmetrie mit qualitativen LCBO-MO-Modellen abschätzen und/oder an denen von Vergleichsverbindungen überprüfen, vgl. z. B. H. Bock, Pure Appl. Chem. 44, 343 (1975); zit. Lit.

[5] Vgl. auch H. W. Kroto u. R. J. Suffolk, Chem. Phys. Lett. 15, 545 (1972).

## Instabile Zwischenprodukte in der Gasphase<sup>[1]</sup>: Der thermische Zerfall von Carbonsäurechloriden $\text{RCOCl}$ <sup>[2]</sup>

Von Hans Bock, Takakuni Hirabayashi, Shamsheer Mohmand und Bahman Solouki<sup>[\*]</sup>

Keten wird industriell durch thermische Wasserabspaltung aus Essigsäure oder durch thermische Methanabspaltung aus Aceton gewonnen<sup>[3]</sup>; aus der Vielzahl bekannter Labormethoden<sup>[4]</sup> bietet sich für eine PE-spektroskopische Analyse von Keten-Bildungsreaktionen in der Gasphase vor allem die HCl-Eliminierung aus Carbonsäurechloriden an:

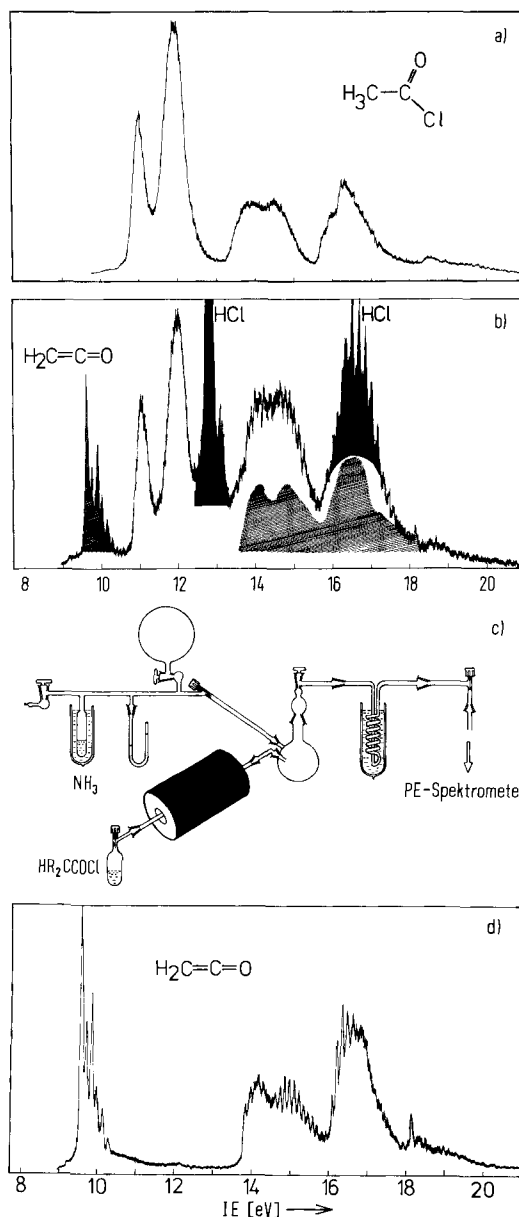
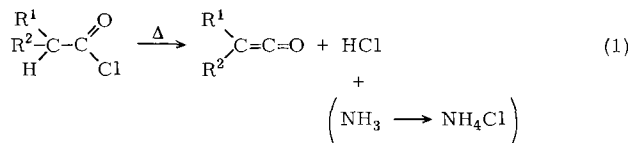


Abb. 1. PE-Spektren von Acetylchlorid (a), dem Pyrolysegemisch bei 650 K (b) und nach Eindüsen von  $\text{NH}_3$  (c) bei 820 K (d). ( $\text{H}_3\text{CCOCl}$  weiß, HCl schwarz,  $\text{H}_2\text{CCO}$  schraffiert).

[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. T. Hirabayashi, Dipl.-Chem. S. Mohmand, Dr. B. Solouki  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70