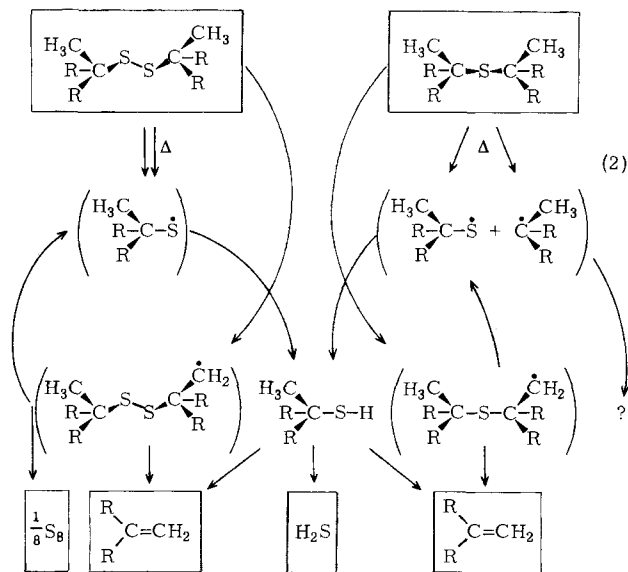


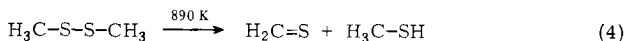
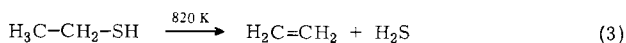
senheit von Spezies wie  $\text{CS}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HC}\equiv\text{CH}$ ,  $\text{CH}_4$  oder  $\text{H}_2$ <sup>[4]</sup> (Abb. 1: d).

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:

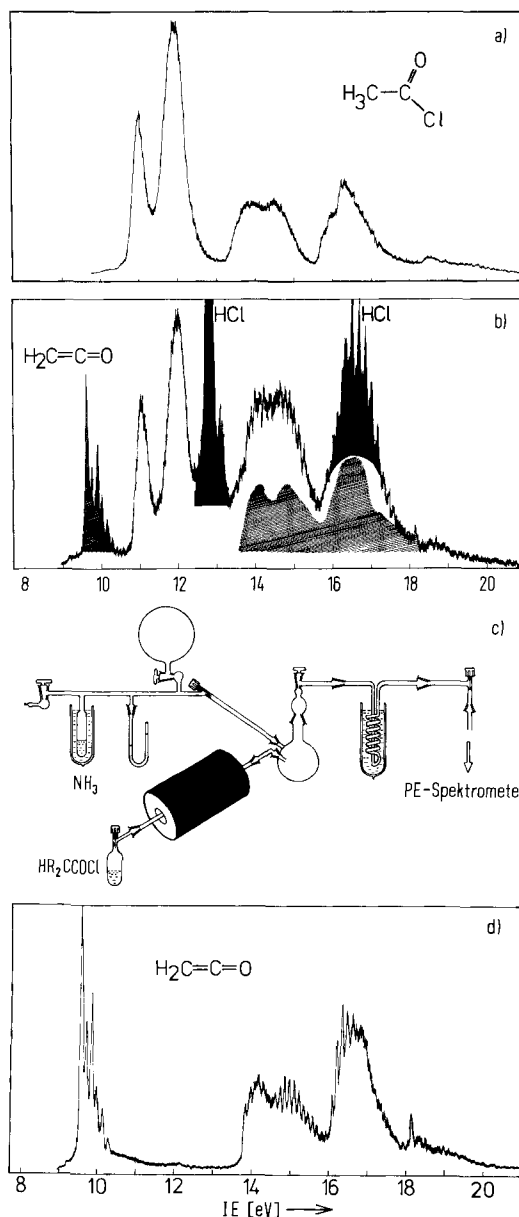
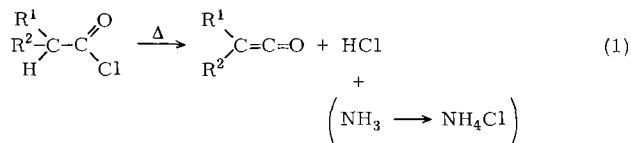


Abb. 1. PE-Spektren von Acetylchlorid (a), dem Pyrolysegemisch bei 650 K (b) und nach Eindüsen von  $\text{NH}_3$  (c) bei 820 K (d). ( $\text{H}_3\text{CCOCl}$  weiß, HCl schwarz,  $\text{H}_2\text{CCO}$  schraffiert).

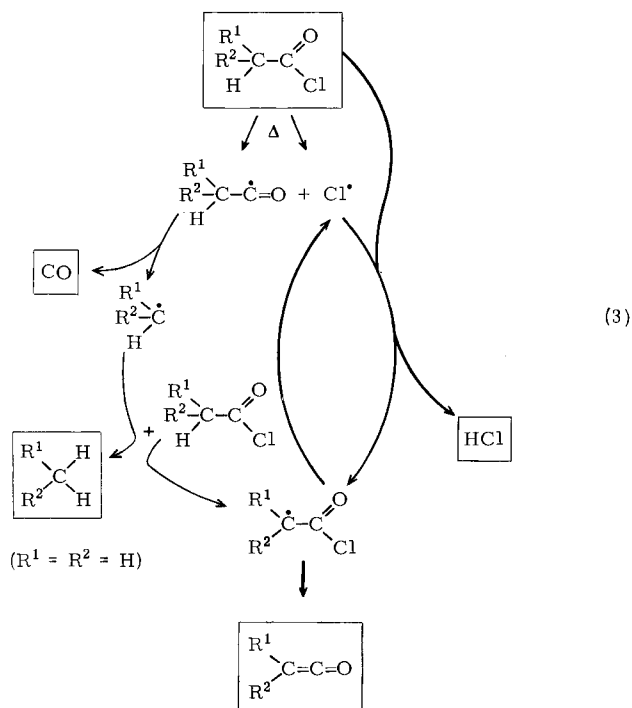
[\*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. T. Hirabayashi, Dipl.-Chem. S. Mohmand, Dr. B. Solouki  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70

Der entstehende Chlorwasserstoff weist ein einfaches und auffälliges PE-Spektrum<sup>[5]</sup> mit zwei schwingungs-feinstrukturierten Banden bei 12.8 und >16.2 eV auf und läßt sich durch Eindüsen von Ammoniak-Gas<sup>[6]</sup> aus dem Reaktionsgemisch abscheiden (Abb. 1).

Nach (1) lassen sich aus den entsprechend substituierten Carbonsäurechloriden auch zahlreiche Keten-Derivate bei 0.1 Torr in der Gasphase erzeugen und PE-spektroskopisch nachweisen. Die substituentenabhängigen Veränderungen ermöglichen die Zuordnung der PE-Banden – z. B. führt die erste Ionisierung zu einem Radikalkation-Zustand vom Typ  $\pi_{nb}$  – und lassen sich in MO-Modellen durch (hyper)konjugative Wechselwirkungen beschreiben.

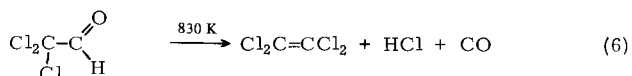
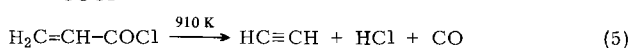
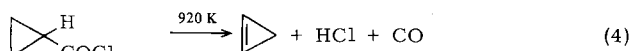
	R <sup>1</sup>	H <sup>[5]</sup>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	Cl
	R <sup>2</sup>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H
	IE <sub>1</sub> [eV]	9.60	8.95	8.38	8.17	9.35

Hinweise auf einen plausiblen Reaktionsmechanismus (3) der glatten Gasphasen-HCl-Eliminierung aus Carbonsäurechloriden gibt ein PE-Spektrum der H<sub>3</sub>CCOCl-Zersetzung, das nach Zwischenschalten einer Kühlfalle (83 K) zwischen Ofen und PE-Spektrometer (Abb. 1: c) aufgenommen wurde, und das im nicht ausgefrorenen Restgas die Banden von CO sowie CH<sub>4</sub> erkennen läßt.



Nach dem hypothetischen Reaktionsschema (3) wird als schwächste die C—Cl-Bindung ( $\Delta H_b \approx 327$  kJ/mol) gespalten. Die Startreaktion liefert als Radikalketten-Träger Cl<sup>•</sup>-Atome; über R<sub>2</sub>CCOCl-Radikale könnten die Ketene gebildet werden.

Umfangreiche PE-spektroskopische Untersuchungen<sup>[7]</sup> ergeben, daß die HCl-Eliminierung oftmals von einer CO-Abspaltung begleitet wird. Beispiele sind:



Bei der (HCl+CO)-Eliminierung aus Trichloracetaldehyd (6) entsteht als Hauptprodukt der Thermolyse Tetrachlorethylen – vermutlich durch Dimerisierung von Dichlorcarben.

Eingegangen am 2. November 1976 [Z 599 b]

CAS-Registry-Nummern:

Acetylchlorid: 75-36-5 / Propanoylchlorid: 79-03-8 / 2-Methylpropanoylchlorid: 79-30-1 / Phenylacetylchlorid: 103-80-0 / Chloracetylchlorid: 79-04-9 / Keten: 463-51-4 / Methylketen: 6004-44-0 / Dimethylketen: 598-26-5 / Phenylketen: 3496-32-0 / Chlorketen: 29804-89-5 / Cyclopropancarbonylchlorid: 4023-34-1 / 2-Propenoylchlorid: 814-68-6 / Trichloracetaldehyd: 75-87-6 / Cyclopropen: 2781-85-3 / Acetylen: 74-86-2 / Tetrachlorethylen: 127-18-4.

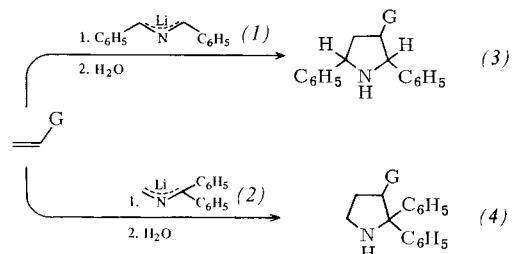
- [1] 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: H. Bock u. S. Mohmand, Angew. Chem. 89, 105 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 2 (1977). Zugleich 67. (bzw. 66.) Mitteilung über Photoelektron-Spektren und Moleküleigenschaften.
- [2] Zum Teil aus der Diplomarbeit S. Mohmand, Universität Frankfurt 1976.
- [3] Vgl. K. Weissmehl u. H. J. Arpe: Industrielle Organische Chemie. Verlag Chemie, Weinheim 1976, S. 150ff.
- [4] Vgl. D. Borrmann in Houben/Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. VII/4. Thieme, Stuttgart 1968, S. 53ff.
- [5] Vgl. D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker u. C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy. Wiley-Interscience, London 1970.
- [6] B. Solouki, P. Rosmus u. H. Bock, J. Am. Chem. Soc. 98, 6054 (1976).
- [7] H. Bock, S. Aygen, T. Hirabayashi, S. Mohmand u. B. Solouki, unveröffentlicht.

## Erweiterung des Anwendungsbereichs anionischer Cycloadditionen durch aktivierende elementorganische Gruppen<sup>[\*\*]</sup>

Von Thomas Kauffmann, Holger Ahlers, Angelika Hamsen, Herbert Schulz, Hans-Joachim Tilhard und Annemarie Vahrenhorst<sup>[\*]</sup>

[ $\pi 2 + \pi 4$ ]-Cycloadditionen an isolierte, nicht gespannte CC-Doppelbindungen bedürfen gewöhnlich einer Aktivatorgruppe im Olefin. Die bei Diels-Alder-Reaktionen und 1,3-dipolaren Cycloadditionen bewährten Carbonylgruppen sind bei anionischen 1,3-Cycloadditionen wegen der hohen Nucleophilie der anionischen Reagentien ungeeignet; auch Cyangruppen erwiesen sich als unbrauchbar<sup>[1]</sup>. Man war auf Arylreste angewiesen, das heißt auf praktisch nicht abspaltbare und für anschließende Aufbaureaktionen (CC-Verknüpfung) wenig geeignete Reste.

Wir fanden jetzt, daß die Gruppen  $-\text{S}-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{Se}-\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  und  $-\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  die Cycloaddition von 1,3-Diphenyl-2-azaallyl-lithium (1) an eine Vinylgruppe ermöglichen (siehe Reaktionsschema und Tabelle 1). Die Eignung von  $-\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und  $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ , die sich von  $\text{sp}^3$ -C-Atomen nur schwer entfernen lassen, für den gleichen Zweck war bekannt<sup>[2]</sup>. Mit einer Ausnahme konnten Cycloaddukte auch mit 1,1-Diphenyl-2-azaallyl-lithium (2) erhalten werden.



[\*] Prof. Dr. Th. Kauffmann, cand. chem. H. Ahlers, A. Hamsen, cand. chem. H. Schulz, Dipl.-Chem. H.-J. Tilhard, A. Vahrenhorst  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

[\*\*] 1,3-Anionische Cycloaddition, 16. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 15. Mitteilung: Th. Kauffmann u. R. Eidenschink, Chem. Ber., im Druck.