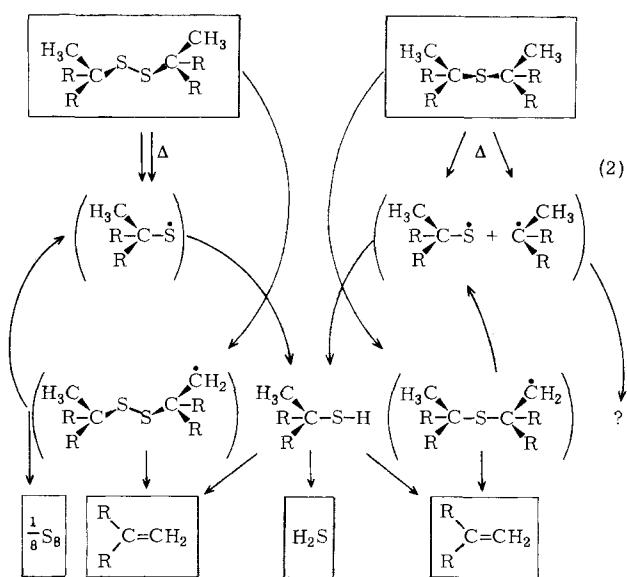


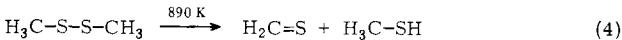
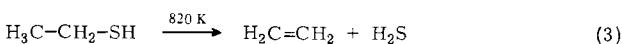
senheit von Spezies wie CS_2 , H_2S , $\text{HC}\equiv\text{CH}$, CH_4 oder H_2 ^[4] (Abb. 1: d).

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^[5]



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. Soulouki, G. Bert u. P. Rosmus, J. Am. Chem. Soc., im Druck. Zugleich 66. Mitteilung über Photoelektro-Spektren und Moleküleigenschaften. – 65. Mitteilung: P. Rosmus, B. Soulouki u. H. Bock, Chem. Phys., im Druck.

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

[3] H. Bock, B. Soulouki, 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^[1]: Der thermische Zerfall von Carbonsäurechloriden RCOCl ^[2]

Von Hans Bock, Takakuni Hirabayashi, Shamsher Mohmand und Bahman Soulouki^[3]

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

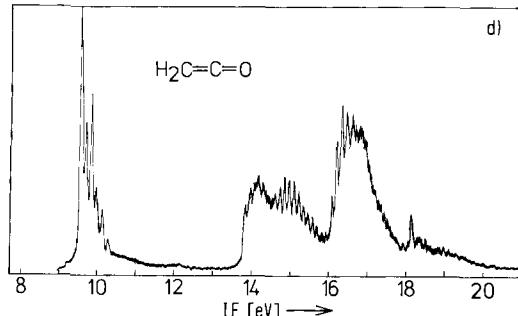
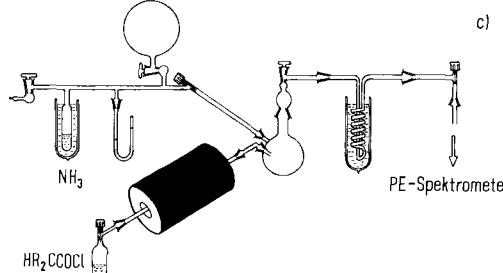
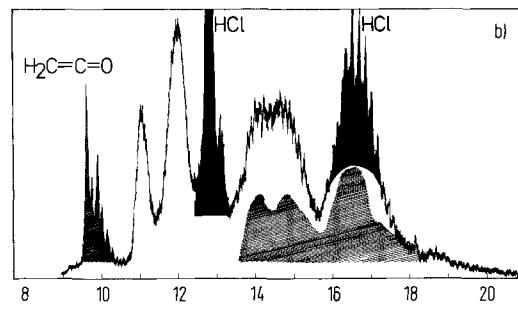
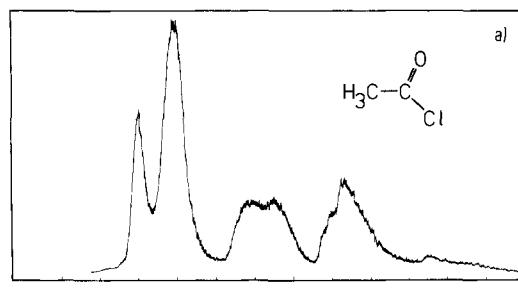
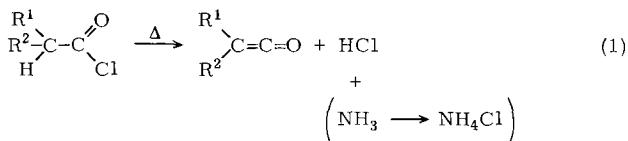


Abb. 1. PE-Spektren von Acetylchlorid (a), dem Pyrolysegemisch bei 650 K (b) und nach Einfüßen von NH_3 (c) bei 820 K (d). (H_3CCOCl weiß, HCl schwarz, H_2CO schraffiert).

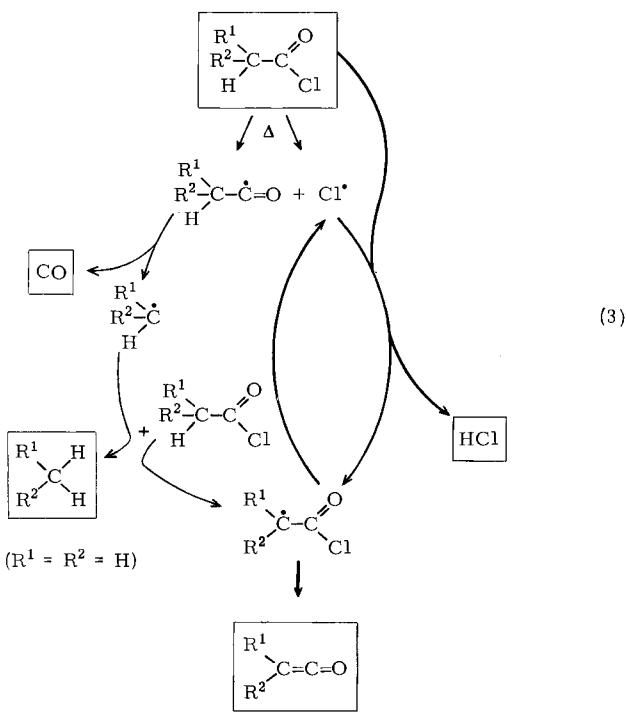
[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. T. Hirabayashi, Dipl.-Chem. S. Mohmand, Dr. B. Soulouki
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Theodor-Stern-Kai 7, D-6000 Frankfurt am Main 70

Der entstehende Chlorwasserstoff weist ein einfaches und auffälliges PE-Spektrum^[5] mit zwei schwingungs-feinstrukturierten Banden bei 12.8 und >16.2 eV auf und lässt sich durch Eindüsen von Ammoniak-Gas^[6] 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 π_{nb} – und lassen sich in MO-Modellen durch (hyper)konjugative Wechselwirkungen beschreiben.

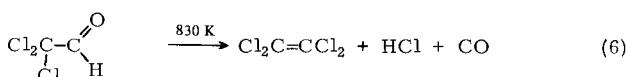
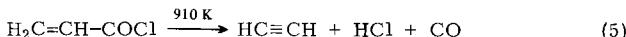
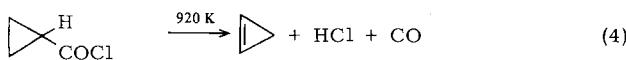
	R ¹	H ^[5]	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	Cl	(2)
R ²	H	H	H	CH ₃	H	H	
IE ₁ [eV]	9.60	8.95	8.38	8.17	9.35		

Hinweise auf einen plausiblen Reaktionsmechanismus (3) der glatten Gasphasen-HCl-Eliminierung aus Carbonsäurechloriden gibt ein PE-Spektrum der H_3CCOCl -Zersetzung, das nach Zwischenschalten einer Kühlzelle (83 K) zwischen Ofen und PE-Spektrometer (Abb. 1: c) aufgenommen wurde, und das im nicht ausgefrorenen Restgas die Banden von CO sowie CH_4 erkennen lässt.



Nach dem hypothetischen Reaktionsschema (3) wird als schwächste die C—Cl-Bindung ($\Delta H_b \approx 327 \text{ kJ/mol}$) gespalten. Die Startreaktion liefert als Radikalketten-Träger Cl^{\cdot} -Atome; über $\text{R}_2\dot{\text{C}}\text{COCl}$ -Radikale könnten die Ketene gebildet werden.

Umfangreiche PE-spektroskopische Untersuchungen^[17] 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

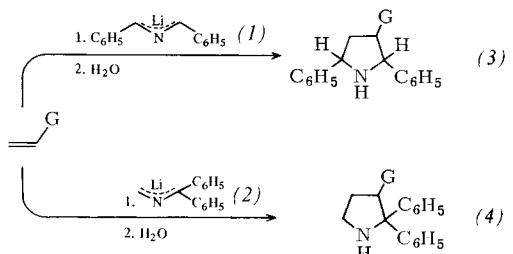
- [1] 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: *H. Bock* u. *S. Mohmand*, Angew. Chem. 89, 105 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, Nr. 2 (1977). Zugleich 67. (bzw. 66.) Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften.
 - [2] Zum Teil aus der Diplomarbeit *S. Mohmand*, Universität Frankfurt 1976.
 - [3] Vgl. *K. Weissner* 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. Boek*, *S. Aygen*, *T. Hirabayashi*, *S. Mohmand* u. *B. Solouki*, unveröffentlicht.

Erweiterung des Anwendungsbereichs anionischer Cycloadditionen durch aktivierende elementorganische Gruppen^[**]

Von Thomas Kauffmann, Holger Ahlers, Angelika Hamsen, Herbert Schulz, Hans-Joachim Tilhard und Annemarie Vahrenhorst^[*]

[$\pi_2 + \pi_4$]-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^[1]. Man war auf Aryreste 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 sp^3 -C-Atomen nur schwer entfernen lassen, für den gleichen Zweck war bekannt^[2]. 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.