

- [34] J. P. Donnelly, W. T. Lindley, C. E. Hurwitz, Appl. Phys. Lett. 27, 41 (1975).
- [35] T. Jakobus, W. Rothmund, A. Hurrel, W. H. Koschel, Verh. Dtsch. Phys. Ges. (VI) 12, 161 (1977).
- [36] Å. Andersen, G. Swenson: Europ. Conf. Ion Implantation, Reading 1970. Peter Peregrinus Ltd., Hitchin 1970, S. 65.
- [37] D. Eirug Davies, S. Roosild, Solid State Electron. 14, 975 (1971).
- [38] M. Tamura, Appl. Phys. Lett. 23, 651 (1973).
- [39] T. W. Sigmon, E. F. Kennedy, L. Csepregy, J. W. Mayer, 5th Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors. Boulder 1976, Paper VI-13.
- [40] M. Tamura, N. Yoshihiro, T. Tokuyama, Electrochem. Soc. Ext. Abstr. 77-1, Spring Meeting Philadelphia, S. 567.
- [41] A. Axmann, M. Schulz, C. R. Fritzsche, Appl. Phys. 12, 173 (1977).
- [42] R. Baron, G. A. Shiffrin, O. J. Marsh, J. W. Mayer, J. Appl. Phys. 40, 3702 (1969).
- [43] R. Zölch, H. Ryssel, H. Kranz, H. Reichel, I. Ruge, 5th Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors. Boulder 1976, Paper VIII-3.
- [44] B. K. Shin, Y. S. Park, J. E. Ehret, 5th Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors. Boulder 1976, Paper II-4.
- [45] P. K. Chatterjee, W. V. McLevige, B. G. Streetman, K. V. Vaidyanathan, 5th Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors. Boulder 1976, Paper VIII-5.
- [46] M. Fujimoto, T. Honda, H. Yamazaki, 5th Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors. Boulder 1976, Paper II-2.
- [47] D. Eirug Davies, J. K. Kennedy, C. E. Ludington, J. Electrochem. Soc. 122, 1374 (1975).
- [48] F. H. Eisen, B. Welch, K. Gamo, T. Inada, H. Mueller, M. A. Nicolet, J. W. Mayer, Inst. Phys. Conf. Ser. 28, 64 (1976).
- [49] K. Nomura, Y. Hirose, Y. Akasaka, K. Horie, S. Kawazu in S. Namba: Ion Implantation in Semiconductors. Plenum Press, New York 1975, S. 681.
- [50] G. Mezey, T. Nagy, J. Gyulai, E. Kotai, H. Manuaba, T. Lohner, 5th Int. Conf. Ion Implantation in Semiconductors. Boulder 1976, Paper I-6.
- [51] C. R. Fritzsche, W. Rothmund, J. Electrochem. Soc. 120, 1603 (1973).
- [52] S. Prussin, A. M. Fern, J. Electrochem. Soc. 122, 830 (1975).
- [53] K. H. Nicholas, R. A. Ford, P. J. Daniel, C. W. Sullivan, P. Sant, C. Bull, G. R. Borker, Appl. Phys. Lett. 26, 320 (1975).
- [54] C. R. Fritzsche, W. Rothmund, J. Electrochem. Soc. 119, 1243 (1972).
- [55] W. Fahrner, A. Goetzberger in I. Ruge, J. Graul: Ion Implantation in Semiconductors. Springer, Berlin 1971, S. 123.
- [56] C. R. Fritzsche, A. Axmann, H. Seelwind: Europ. Conf. Ion Implantation, Reading 1970. Peter Peregrinus Ltd., Hitchin 1970, S. 123.
- [57] M. Schulz, Appl. Phys. 4, 91 (1974).
- [58] W. Rothmund, C. R. Fritzsche, J. Electrochem. Soc. 121, 586 (1974).
- [59] J. A. Borders, S. T. Picraux, W. Beezhold, Appl. Phys. Lett. 18, 509 (1971).
- [60] J. Engemann, T. Hsu, Appl. Phys. Lett. 30, 125 (1977).
- [61] B. Stritzker, Inst. Phys. Conf. Ser. 28, 160 (1976).
- [62] J. Geerk, K. G. Langguth, G. Linker, O. Meyer, IEEE Trans. Magn. 13, 662 (1977).
- [63] N. E. W. Hartley, Tribol. Int. April 1975, S. 65.
- [64] J. Amato, P. Bryce, R. R. W. Lawson, J. Vac. Sci. Technol. 13, 591 (1976).
- [65] S. Aisenberg, R. Chabot, J. Appl. Phys. 42, 2953 (1971).
- [66] J. H. Freeman, Inst. Phys. Conf. Ser. 28, 340 (1976).
- [67] J. A. Golovchenko, T.N.C. Venkatesan, Appl. Phys. Lett. 32, 147 (1978).
- [68] R. T. Young et al., Appl. Phys. Lett. 32, 139 (1978).
- [69] G. Foti, E. Rimini, W. S. Tseng, J. W. Mayer, Appl. Phys. 15, 365 (1978).
- [70] A. Kh. Antonenko, N. N. Gerasimenko, A. V. Dourechenskii, L. S. Smirnov, G. M. Tseitlin, Sov. Phys. Semicond. 10, 81 (1976).

ZUSCHRIFTEN

Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

Neues über π - und σ -Succinimidyl-Radikale: Ringöffnungsreaktionen^[**]

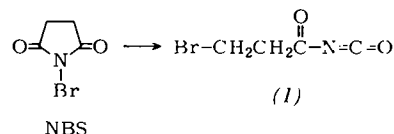
Von Philip S. Skell, James C. Day und Joseph P. Slanga^[*]

Bis vor kurzem^[1-3] waren die Reaktionen des Succinimidyl-Radikals praktisch unbekannt oder unerkannt mit Ausnahme

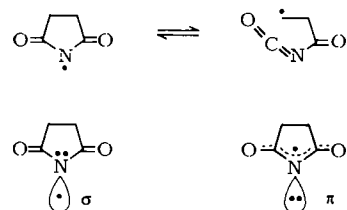
[*] Prof. Dr. P. S. Skell, Dr. J. C. Day, J. P. Slanga
Department of Chemistry, The Pennsylvania State University
University Park, Pennsylvania 16802 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Air Force Office of Scientific Research unterstützt (2748 C).

seines intermediären Auftretens bei der Umlagerung von *N*-Bromsuccinimid (NBS) in β -Brompropionylisocyanat (1)^[4].



Die bisherigen Beobachtungen lassen sich jetzt durch die Hypothese erklären, daß das Succinimidyl-Radikal einer schnellen und reversiblen Ringöffnung unterliegt und daß die offenkettige Form als β -Halogenpropionylisocyanat abgefangen wird. Von den beiden nachgewiesenen^[2] Typen des Succinimidyl-Radikals wird der σ -Typ gespalten, der π -Typ nicht.



Durch diese Hypothese lassen sich folgende experimentelle Befunde erklären:

1. Bestrahlung (oder Erhitzen mit Benzoylperoxid) in Gegenwart von Alkenen erzeugt aus *N*-Brom- (NBS) und *N*-Iodsuccinimid (NIS) 25–90 % Acylisocyanat vom Typ (1); aus *N*-Chlorsuccinimid (NCS), *N*-Halogenphthalimiden oder *N*-Halogenglutarimiden entsteht dagegen kein Isocyanat, obwohl sich diese Verbindungen bei der H-Abstraktion sowie bei der Addition an Alkene und Arene wie NBS und NIS verhalten.

2. Diese Befunde sind weitgehend unabhängig von der Alkenkonzentration (siehe auch^[4b]).

3. In Gegenwart hoher Alken- (oder Benzol-)Konzentrationen werden keine Isocyanate erhalten; die Succinimidylgruppierung wird als Succinimid (H-Abstraktion) oder in 1,2-Addukten mit dem Alken (oder mit Benzol) gefunden^[3].

4. In Gegenwart von Br₂ oder I₂ entstehen keine Isocyanate; es tritt nur H-Abstraktion ein, die zum Teil nicht auf Br[•] oder I[•] zurückgeführt werden kann.

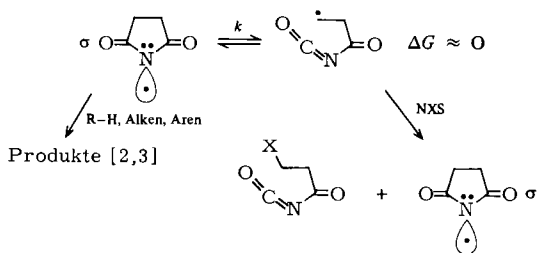
5. Ein oder mehrere Alkylsubstituenten am NBS haben auf seine Reaktivität in Gegenwart von Alkenen nur wenig Einfluß, wie Konkurrenzreaktionen zeigten, bei denen das Verschwinden der NBS-Derivate kinetisch verfolgt wurde^[5]. Das Produkt dieser NBS-Derivate besteht jedoch zu 100 % aus Isocyanat, während NBS unter den gleichen Bedingungen nur 25–60 % Isocyanat (und Succinimid durch H-Abstraktion) ergibt. In Gegenwart von Alkenen sind die Succinimidyl-Radikale ausschließlich vom σ -Typ.

6. Andererseits wird bei der Reaktion von *N*-Brom-3,3-dimethylsuccinimid mit Neopentan in CH₂Cl₂ in Gegenwart von Br₂ keine Isocyanatbildung beobachtet (keine Bande bei 2230 cm⁻¹). Es entstehen Neopentylbromid, BrCHCl₂ und 3,3-Dimethylsuccinimid. In Gegenwart von Br₂ sind die Succinimidyl-Radikale ausschließlich von π -Typ. Unter diesen Bedingungen scheinen sich σ - und π -Typ nicht nennenswert ineinander umzuwandeln.

7. Der Anteil an NBS, der in Isocyanat übergeht, nimmt mit abnehmender NBS-Konzentration ab, ohne daß sich die relativen Geschwindigkeiten der konkurrierenden Prozesse ändern.

In Gegenwart von Halogenen ist die Erzeugung des Succinimidyl-Radikals ($X^{\bullet} + \text{NXS}$) nahezu thermoneutral, so daß nur der Grundzustand entstehen kann, das π -Radikal^[2], der nicht mit dem Grundzustand des offenkettigen Radikals korreliert^[6]. Wird Alken, aber kein Halogen zugesetzt, so fängt das Alken die Halogen-Radikale ab und ermöglicht die Erzeugung des σ -Radikals ($R^{\bullet} + \text{NXS}$)^[2], das mit dem Grundzustand des offenkettigen Radikals korreliert^[6]. In Gegenwart von Halogenen entstehen also π -Succinimidyl-Radikale, die Wasserstoff abstrahieren, aber keine Isocyanate bilden; in Gegenwart von Alkenen entstehen σ -Radikale, und diese führen zur Konkurrenz von Wasserstoffabstraktion und Ringöffnung.

Für das σ -Succinimidyl-Radikal wird eine schnelle und reversible Ringöffnung postuliert, so daß sich alle Beobachtungen erklären lassen.



Das σ -Succinimidyl-Radikal reagiert bei der H-Abstraktion und der Addition an Alkene und Arene beinahe mit stoßkontrollierter Geschwindigkeit^[3]. NBS und NIS können das offenkettige Radikal abfangen, das viel weniger reaktive NCS nicht; deshalb gibt es keine ringoffenen Produkte von NCS. Die Geschwindigkeitskonstante k muß $> 10^8 \text{ s}^{-1}$ sein.

Aus alkylsubstituierten Succinimidyl-Radikalen können sekundäre oder tertiäre offenkettige Radikale entstehen, die stabiler als das cyclische Radikal sind. Deshalb bilden sich schnell die offenkettigen Radikale; man erhält ausschließlich die Isocyanate. Die Geschwindigkeitskonstanten k reichen wahrscheinlich bis 10^{10} s^{-1} , da bei diesen σ -Succinimidyl-Radikalen keine H-Abstraktion gefunden wurde. Andererseits ergibt *N*-Brom-3,3-dimethylsuccinimid in Gegenwart von Br₂

ein π -Succinimidyl-Radikal, das sich erwartungsgemäß nicht öffnet, so daß man nur H-Abstraktion beobachtet.

Um diese Überlegungen zu sichern, wurde gezeigt, daß bei der Reaktion von NCS in Gegenwart eines Alkens, die nur Succinimid (kein Isocyanat) ergibt, ein Teil der intermediären Radikale einige Zeit in der offenkettigen Form vorliegen muß, ehe sie ein Wasserstoffatom abstrahieren und in Succinimid übergehen.

cis-3,4-Dideuteriosuccinimid wurde durch Umsetzung von Maleinsäureimid mit D₂ über einem Palladium-Katalysator synthetisiert^[7] und anschließend in [D₂]-NCS und [D₂]-NBS überführt. [D₂]-NBS setzte sich mit Neopentan in Gegenwart von Br₂ (Lösungsmittel CH₂Cl₂) zur reinen *cis*-Verbindung um, die identisch mit dem Ausgangsmaterial war (IR). Unter diesen Bedingungen wird intermediär das π -Radikal erzeugt^[2]. Andererseits ergab [D₂]-NCS in Gegenwart eines Alkens analytisch reines Dideuteriosuccinimid^[8], das aus 70% *cis*- und 30% *trans*-Verbindung bestand (IR). Unter diesen Bedingungen wird intermediär das σ -Succinimidyl-Radikal erzeugt^[2]. Das Experiment beweist die Beteiligung einer offenkettigen Zwischenstufe bei der Umwandlung von NCS in Succinimid, einer offenkettigen Zwischenstufe, die nicht von NCS abgefangen und in das Isocyanat übergeführt wird, sondern die stattdessen den Ring schließt und danach Wasserstoff abstrahiert.

Diese neuen Ergebnisse stützen die früher geäußerte Vermutung, daß bei thermischen Kettenreaktionen, die über Succinimidyl-Radikale verlaufen, entweder der π - oder der σ -Zustand des Radikals beteiligt ist.

Eingegangen am 29. März 1978 [Z 974]

- [1] J. G. Traynham, Y. S. Lee, J. Am. Chem. Soc. 96, 3590 (1974); J. C. Day, M. J. Lindstrom, P. S. Skell, ibid. 96, 5616 (1974); P. S. Skell, J. C. Day, ibid., im Druck; Acc. Chem. Res., im Druck; Imidyl-Radikale sind unspezifisch bei der H-Abstraktion; sie addieren sich schnell an Alkene und Arene.
- [2] P. S. Skell, J. C. Day, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978), im Druck.
- [3] J. C. Day, M. G. Katsaros, W. D. Kocher, A. E. Scott, P. S. Skell, J. Am. Chem. Soc. 100 (1978), im Druck.
- [4] a) H. W. Johnson, Jr., D. E. Bublitz, J. Am. Chem. Soc. 79, 753 (1957); b) 80, 3150 (1958); c) J. C. Martin, P. D. Bartlett, ibid. 79, 2538 (1957).
- [5] J. C. Martin, persönliche Mitteilung; wir bestätigen diese Befunde.
- [6] T. Koenig, R. A. Wielesek, Tetrahedron Lett. 1975, 2007.
- [7] Analoge Reaktion mit Maleinsäureanhydrid: C. R. Childs, Jr., K. Bloch, J. Org. Chem. 26, 1630 (1961).
- [8] Die 3,4-Dideuteriosuccinimide wurden durch Massenspektren (Molekülion, $m/e = 101$) und IR-Spektren analysiert. Die Intensität der CHD-Banden bei 700 und 510 cm⁻¹ sinkt bei den Reaktionen von [D₂]-NCS in Gegenwart von Alkenen um 70%, während neue Banden bei 730 bzw. 525 cm⁻¹ auftauchen.

Methylenschwefeltetrafluorid, H₂C=SF₄^[**]

Von Gert Kleemann und Konrad Seppelt^[*]

Die zu HO-SF₅^[1] und H₂N-SF₅^[2] analoge Kohlenstoffverbindung H₃C-SF₅ haben wir jetzt auf dem im folgenden skizzierten Weg synthetisiert: Schwefelchloridpentafluorid reagiert in bekannter Weise^[3] mit Keten zu SF₅CH₂-COCl, woraus durch Hydrolyse die Säure SF₅CH₂-COOH entsteht. Hunsdiecker-Abbau ihres Silbersalzes führt über SF₅-CH₂Br bei der Reduktion schließlich zum Ziel.

[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. G. Kleemann
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

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