

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.

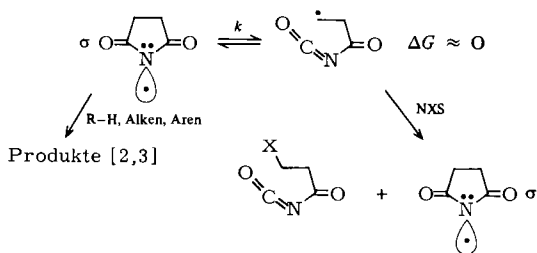
5. Ein oder mehrere Alkylsubstituenten am NBS haben auf seine Reaktivität in Gegenwart von Alkenen nur wenig Einfluß, wie Konkurrenzreaktionen zeigten, bei denen das Verschwinden der NBS-Derivate kinetisch verfolgt wurde^[5]. Das Produkt dieser NBS-Derivate besteht jedoch zu 100 % aus Isocyanat, während 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.

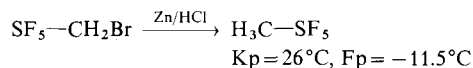
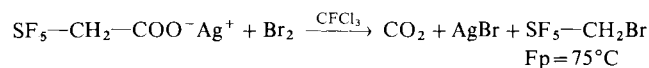
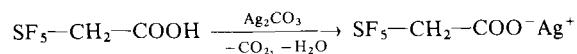
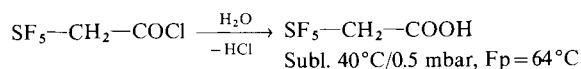
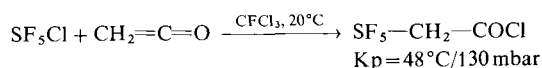
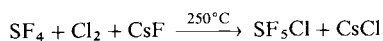
Methylenschwefeltetrafluorid, H₂C=SF₄^[**]

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.

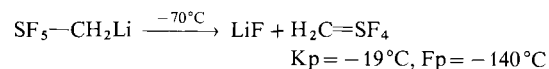
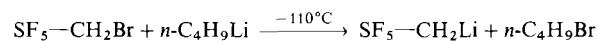
[*] Priv.-Doz. Dr. K. Seppelt, Dipl.-Chem. G. Kleemann
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

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



Das hydrolysebeständige, farblose Methylschwefelpentafluorid wurde wie auch alle Vorstufen durch Elementaranalyse, Massenspektrum und anhand der IR- und NMR-Daten charakterisiert. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von $\text{H}_3\text{C}-\text{SF}_5$ zeigt ein typisches AB_4 -Muster, wobei die B_4 -Resonanzen als Quartett ($J_{\text{HF}} = 9.8 \text{ Hz}$) auftreten; das ^1H -NMR-Signal der Methylgruppe ($\delta_{\text{H}} = 3.4$) ist zu einem Quintett aufgespalten.

Im Gegensatz zu H_2NSF_5 und HOSF_5 neigt H_3CSF_5 bei Raumtemperatur nicht zur HF-Eliminierung. Das Produkt einer solchen Eliminierungsreaktion ist jedoch auf einem Umweg erhältlich: Brom-Lithium-Austausch in $\text{SF}_5-\text{CH}_2\text{Br}$ führt unter spontaner LiF-Abspaltung zu $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$.



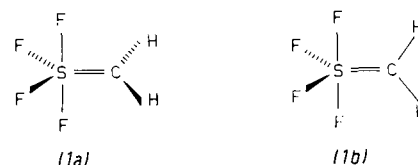
Methylschwefeltetrafluorid ist ein farbloses, bis mindestens 100°C stabiles Gas. Seine Zusammensetzung wird durch das Massenspektrum [70 eV: $m/e = 122$ (CH_2SF_4^+ , 100%), 103 (CH_2SF_3^+ , 21%), 102 (CHSF_3^+ , 3%), 89 (SF_3^+ , 65%), 84 (CH_2SF_2^+ , 3%) und weitere Fragmente] und die Dampfdichtebestimmung nach Dumas [$M_{\text{r,exp}} = 121$] bestätigt.

$\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ ist kein Ylid. Seine ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten ($\delta_{\text{C}} = 43.9$) unterscheiden sich deutlich von denen typischer Ylide wie $\text{H}_2\text{C}^{\ominus}-\text{PR}_3^{\oplus}$ [4]. In Einklang mit der Doppelbindungsformulierung ist auch die relativ geringe Reaktivität dieser Spezies. Die komplizierten ^{19}F - sowie ^1H -Kernresonanzen

(Abb. 1) können als $\text{A}_2\text{BB}'\text{XX}'$ -Spektrum gedeutet werden [-150°C : $\delta_{\text{F(A)}} = -59.0$, $\delta_{\text{F(B)}} = -53.6$, $\delta_{\text{H}} = 2.6$; $J_{\text{AB}} = 154.4$, $J_{\text{AX}} = \text{AX}' = 10.5$, $J_{\text{BX}} = \text{B}'\text{X}' = 9.7$, $J_{\text{BX}'} = \text{B}'\text{X} = 58.1 \text{ Hz}$].

Daraus geht hervor, daß sich die Methylengruppe in einer Ebene mit einem Paar der Fluoratome befindet ($\text{BB}'\text{XX}'$ -Ebene); freie Rotation um die $\text{S}=\text{C}$ -Achse entfällt. Da die Spektren bis $+100^\circ\text{C}$ ihren Charakter nicht ändern, wird die Torsionsbarriere (Doppelbindungsanteil) auf über 25 kcal/mol geschätzt. Im IR-Gas- und im Raman-Flüssigkeitsspektrum erscheint je eine starke Bande bei 1170 cm^{-1} , die der $\text{S}=\text{C}$ -Valenzschwingung zugeordnet wird und auf eine hohe Bindungsordnung hinweist (1.9 nach Siebert [5], gegenüber nur 1.2 bei Phosphor-Yliden).

Wir haben noch keine Anhaltspunkte dafür, ob sich die H-Atome in der Ebene der äquatorialen [(1a)] oder der axialen F-Atome befinden [(1b)]. Für die Doppelbindung kommt ein Schwefelorbital des Typs $3d_{xy}$ oder $3d_{xz}$ ($x = \text{S}=\text{C}$ -Achse) in Frage. Antworten erwarten wir von theoretischen Berechnungen, vor allem aber von Elektronenbeugungsexperimenten, Mikrowellenspektren und Kristallstrukturuntersuchungen.



Bei verwandten pentakoordinierten Spezies wie PF_5 , SOF_4 und SeOF_4 tauschen die Fluoratome selbst bei -150°C die geometrisch nicht äquivalenten Plätze. Aufgrund der beobachtbaren ^{31}P - ^{19}F - bzw. ^{77}Se - ^{19}F -Kopplung kann für PF_5 [6] und SeOF_4 [7] ein intramolekularer Mechanismus bewiesen und für SOF_4 erwartet werden (Berry- oder Turnstile-Mechanismus). Berry-Pseudorotation überführt bei $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ Struktur (1a) in (1b), die Nichtäquivalenz der Fluoratompaaire bleibt hier – im Gegensatz zu $\text{O}=\text{SF}_4$ –

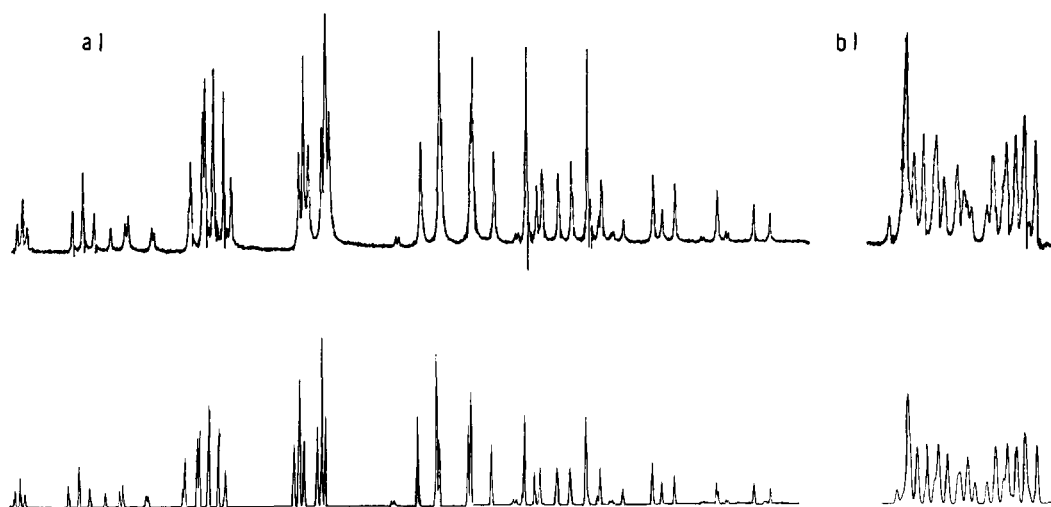
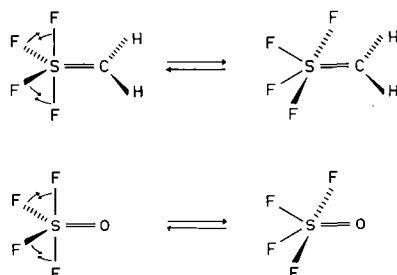
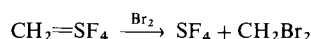
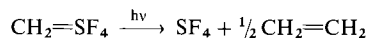


Abb. 1. a) ^{19}F - und b) ^1H -NMR-Spektrum von $\text{H}_2\text{C}=\text{SF}_4$ (56.4 bzw. 60 MHz): Oben experimentell, unten simuliert als $\text{A}_2\text{BB}'\text{XX}'$ -Spektrum.

erhalten. Eine solche Umlagerung kann erfahrungsgemäß schon bei tiefer Temperatur ablaufen. So zeigt vielleicht die auffallende Änderung der δ_F -Werte bei Temperaturerhöhung an, daß sich das Gleichgewicht $(1a) \rightleftharpoons (1b)$ auf diese Weise schnell und reversibel einstellt.

Turnstile-Rotation würde zur Äquivalenz aller Fluoratome führen und wird nicht beobachtet. Anderenfalls könnte Äquilibration nur noch durch synchrone Torsionsbewegung der Methylengruppe im Zusammenhang mit dem Berry-Mechanismus bewirkt werden, was wegen der Doppelbindung jedoch ausgeschlossen ist.

Die neue Methylenverbindung zeigt einige carbenanaloge Reaktionen, z. B.



Eingegangen am 30. März,
ergänzt am 28. April 1978 [Z 976]

[1] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 428, 35 (1977).

[2] A. Clifford, C. C. Duncan, Inorg. Chem. 5, 691 (1966); K. Seppelt, ibid. 12, 2837 (1973).

[3] D. D. Coffman, C. W. Tullock, US-Pat. 3102903 (1963).

[4] H. Schmidbaur, W. Buchner, D. Scheutzw, Chem. Ber. 106, 1251 (1973).

[5] H. Siebert, Z. Anorg. Allg. Chem. 273, 170 (1953).

[6] R. S. Berry, J. Chem. Phys. 32, 933 (1960).

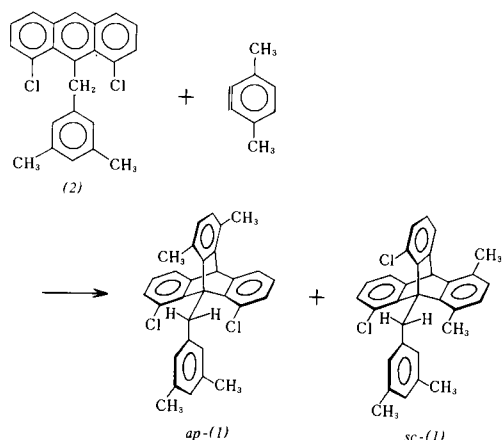
[7] K. Seppelt, Z. Anorg. Allg. Chem. 406, 287 (1974).

8,13-Dichlor-1,4-dimethyl-9-(3,5-dimethylbenzyl)tritypycen: Atropisomerie an einer $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{—CH}_2\text{—}$ Bindung^[1]

Von Gaku Yamamoto und Michinori Ōki^[*]

Triptycen-Derivate mit einer tertiären Alkylgruppe am Brückenkopf (C-9) bilden stabile Rotationsisomere, d. h. Atropisomere, mit Rotationsbarrieren oberhalb 30 kcal/mol^[2,3]. Die Rotationsbarrieren von Triptycenen mit primären oder sekundären Alkylgruppen am Brückenkopf sind beträchtlich niedriger^[4]. Während 9-Benzyltritypycene, die einen *peri*-Substituenten enthalten, Rotationsbarrieren von ca. 13 kcal/mol aufweisen, betragen sie bei Derivaten mit zwei *peri*-Substituenten ca. 18 kcal/mol^[4a]. Wir erwarteten daher für 9-Benzyltritypycene mit drei *peri*-Substituenten eine noch höhere Rotationsbarriere.

Wie wir jetzt fanden, erhöht die Einführung von drei *peri*-Substituenten die Rotationsbarriere so stark, daß in 8,13-Di-



sc-(1) ist in der *Msc*-Form gezeichnet.

[*] Dr. G. Yamamoto, Prof. Dr. M. Ōki
Department of Chemistry, Faculty of Science
The University of Tokyo, Tokyo 113 (Japan)

chlor-1,4-dimethyl-9-(3,5-dimethylbenzyl)tritypycen (1) Atropisomerie an der C-9—CH₂-Bindung auftritt.

1,8-Dichlor-9-(3,5-dimethylbenzyl)anthracen (2) (Fp = 196–197°C) wurde durch Addition von 3,5-Dimethylbenzylmagnesiumchlorid an 1,8-Dichloranthron^[5] und anschließende Wasserabspaltung mit Thionylchlorid/Pyridin synthetisiert^[6]. Die Umsetzung von (2) mit in situ aus 3,6-Dimethylanthranilsäure und Isoamylnitrit erzeugtem 3,6-Dimethyldehydrobenzol in siedendem Dichlormethan ergab eine Mischung, in der das Verhältnis von *ap*-(1) zu *sc*-(1) etwa 9:1 betrug und aus der reines *ap*-(1)^[7,8] (Fp > 300°C) durch Chromatographie an Al₂O₃ und anschließendes Umkristallisieren aus Chloroform/Ethanol isoliert werden konnte. Beim Erhitzen einer Lösung von *ap*-(1) in Benzol (80°C, 5 h) stellte sich ein Gleichgewicht [*ap*-(1) : *sc*-(1) = 1:2] ein. Die Lösung wurde an Al₂O₃ chromatographiert (Benzol/Hexan 1:5), und man erhielt reines *sc*-(1)^[7,9] (Fp > 300°C). Die Stereochemie der Atropisomere ging aus den ¹H-NMR-Signalen der Methylenprotonen hervor: im *ap*-Isomer bilden sie ein Singulett, im *sc*-Isomer ein AB-Quartett.

Daß *ap*- und *sc*-Isomer im Verhältnis 9:1 entstehen, ist mit unseren früheren Beobachtungen im Einklang, nach denen 9-substituierte Anthracene bei Diels-Alder-Reaktionen vorzugsweise eine Konformation annehmen, in der die sperrigste Gruppe am α -Kohlenstoffatom des Substituenten an C-9 im Übergangszustand anti-periplanar zum eintretenden Dienophil angeordnet ist und demnach das entsprechende Atropisomer überwiegt^[3,10]. Die sterischen Erfordernisse sind offensichtlich die Ursache für die kinetische Kontrolle der Reaktion.

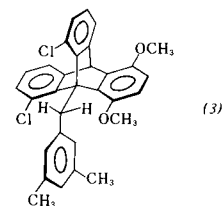
Tabelle 1. Kinetische Daten für die Isomerisierung von (1) in CDCl₃.

$$\text{ap-(1)} \xrightleftharpoons[k_{-1}]{k_1} (\pm)\text{-sc-(1)} \quad K = k_1/k_{-1}$$

T [°C]	$k_1 \times 10^5 [\text{s}^{-1}]$	$\Delta G^\ddagger [\text{kcal/mol}]$	K
69	111	24.7 ₄	2.0
61	42.4	24.7 ₈	2.0
54	17.1	24.8 ₄	2.0
48	8.35	24.8 ₃	2.0

$$\Delta H^\ddagger = 27.0 \text{ kcal/mol}; \Delta S^\ddagger = +6.6 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}.$$

Die kinetischen Daten für die gegenseitige Umwandlung *ap*-(1) \rightleftharpoons *sc*-(1) in CDCl₃ wurden ¹H-NMR-spektroskopisch aus den Änderungen der Signalintensitäten zwischen 48 und 69°C ermittelt (Tabelle 1). Die Gleichgewichtskonstante K = 2.0 ändert sich im geprüften Temperaturbereich nicht.



Die Größe der *peri*-Substituenten scheint wesentlich für die Höhe der Rotationsbarriere zu sein. 8,13-Dichlor-1,4-dimethoxy-9-(3,5-dimethylbenzyl)tritypycen (3)^[7,11] (Fp = 277–278°C) zeigte bei 167°C Koaleszenz des AB-Quartetts der Benzylmethylenprotonen^[12]. Die Aktivierungsenergie für die gegenseitige Umwandlung (+)-*sc*-(3) \rightleftharpoons (–)-*sc*-(3) beträgt bei dieser Temperatur 22 kcal/mol.

Eingegangen am 17. April 1978 [Z 983]

[1] Gehinderte Rotationen um tetraedrischen Kohlenstoff, 22. Mitteilung. – 21. Mitteilung: S. Otsuka, H. Kihara, T. Mitsuhashi, M. Ōki, Chem. Lett. 1978, 475.