

Über den Mechanismus des Zerfalls perheterosubstituierter Ethane. Hexakis(alkylthio)- und Tetrakis(methylthio)bis(trimethylsilyl)ethane¹⁾

Rainer Schlecker, Udo Henkel und Dieter Seebach*

Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 Chemie der Universität Gießen,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

Eingegangen am 8. November 1976

Die perheterosubstituierten Ethane **1**, **2**, **6** und **7** sowie die ²H- und ¹³C-markierten Derivate **1b**, **1'a**, **1'd** und **2'** werden dargestellt. Die bei einer C–C-Dissoziation dieser Ethane zu erwartenden Methyl-Radikale **8** werden durch H-Abstraktion aus den entsprechenden Methanen mit Di-*tert*-butyl-diperoxyoxalat erzeugt und ESR-spektroskopisch vermessen. Beim Erhitzen von **1c**, **1d** und **2**, nicht aber vom Methylderivat **1a**, treten die Signale der zugehörigen Methyle **8** auf. Um zu entscheiden, ob diese Radikale durch C–C-Dissoziation nach (a) in Schema 1 oder über eine primäre S–C-Dissoziation nach (b)/(b₂) entstehen, wurden Kreuzungsversuche und Pyrolysen durchgeführt. Die Ergebnisse zeigen, daß C–C-Spaltungen bei der Thermolyse der Ethane **1** und **2** nicht direkt [Weg (a) von Schema 1], sondern auf der Stufe der nach (b) entstandenen Ethyl-Radikale eintreten.

On the Mechanism of the Decomposition of Perhetero-substituted Ethanes.

Hexakis(alkylthio)- and Tetrakis(methylthio)bis(trimethylsilyl)ethanes¹⁾

The perhetero-substituted ethanes **1**, **2**, **6**, and **7** as well as the ²H- and ¹³C-labelled derivatives **1b**, **1'a**, **1'd**, and **2'** are prepared. The methyl radicals **8**, expected to be formed by a C–C dissociation of these ethanes, are generated by hydrogen abstraction from the corresponding methanes with di-*tert*-butyl diperoxyoxalate and recorded e. s. r. spectroscopically. The methyls **8** are observed upon pyrolysis of **1c**, **1d**, and **2**, but not of the methylthio derivative **1a**. These radicals could be formed either by C–C homolysis according to (a) in scheme 1 or through a primary S–C dissociation following route (b)/(b₂). To distinguish between these possibilities, crossing experiments and pyrolysis reactions were carried out. The results described are compatible with a mechanism which does not involve primary C–C dissociations in the ethanes **1** and **2** [route (a) of scheme 1] but cleavage of these bonds at the stage of the ethyl radicals formed in step (b).

Perschwefelsubstituierte Ethane unterscheiden sich von anderen heterosubstituierten Ethanen durch ihre viel geringere thermische Stabilität. Während Hexachlorethan erst bei $\approx 400^\circ\text{C}$ unter C–C-Bindungsspaltung zerfällt und seine C–C-Dissoziationsenergie (70 kcal/mol)²⁾ der des Hexamethylethans ähnelt (67.5 kcal/mol)³⁾, zersetzen

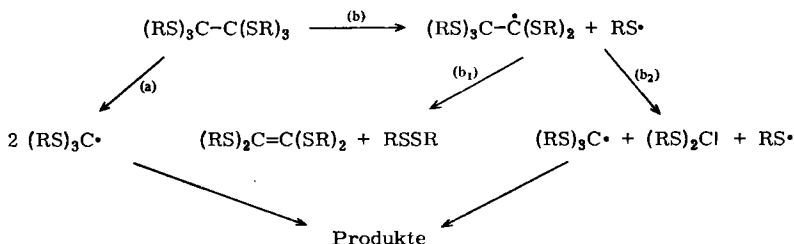
¹⁾ Diese Arbeit enthält die wesentlichen Ergebnisse der Dissertationen von U. Henkel und R. Schlecker, Univ. Gießen 1977.

²⁾ R. Steudel, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 1163 (1968); **26**, 475 (1971).

³⁾ J. C. Martin und J. W. Timberlake, J. Am. Chem. Soc. **92**, 978 (1970).

sich schwefelsubstituierte Ethane zum Teil bereits unterhalb 100°C. Auch das sauerstoffsubstituierte Hexamethoxyethan läßt sich noch bei 195°C destillieren⁴⁾.

Der Zerfall schwefelsubstituierter Ethane kann durch Homolyse einer C–S-Bindung eingeleitet werden, wie *Coffen*⁵⁾ für verbrückte hexaschwefelsubstituierte Ethane und *Shevlin*⁶⁾ für 1,2-Bis(phenylthio)ethan vorschlagen. Die andere Möglichkeit ist eine primäre C–C-Homolyse, die wir für Hexakis(arylthio)ethane angenommen haben⁷⁾: Beim Erhitzen von $(C_6H_5S)_6C_2$, dessen Struktur röntgenographisch bewiesen wurde^{7a)}, beobachtet man ab 100°C das ESR-Signal von $(C_6H_5S)_3C^{\cdot}$ ^{7b)}, das durch ^{13}C -^{7c)} und ^{33}S -Markierung^{7d)} identifiziert wurde. Alle Pyrolyseprodukte^{7e)} leiten sich vom halben Ethanmolekül ab. Eine Berechnung der Spindichtevertelung in $(C_6H_5S)_3C^{\cdot}$ legt nahe, daß das ungepaarte Elektron sich vorwiegend am zentralen Kohlenstoffatom aufhält ($\rho_{C_2} \approx 0,7$, $\rho_S \approx 0,1$)^{7f)}. Daraus schlossen wir, daß die gegenseitige sterische Behinderung der Gruppen R an Hexathioethanen für deren thermische Labilität verantwortlich ist. Im Übereinklang damit fanden wir, daß die Entwicklungstemperatur der ESR-Signale von $(RS)_3C^{\cdot}$ beim Erhitzen von $(RS)_6C_2$ mit der Größe von R abnimmt^{7d)}.



Schema 1. Mögliche Primärstufen (a) und (b) beim Zerfall von hexathioethanen

Die am phenylsubstituierten System gewonnenen bisherigen Befunde sind prinzipiell mit den beiden Zerfallswegen (a) und (b)/(b₂) in Schema 1 vereinbar. Nach (a) tritt primär eine C–C-Dissoziation ein, nach (b) eine C–S-Dissoziation. Letzterer müßte im 2. Schritt eine C–C-Dissoziation in Radikal und Carben nach (b₂) folgen. Die bei der Pyrolyse aller $(RS)_6C_2$ -Ethane als Hauptprodukte beobachteten Ethylene $(RS)_4C_2$ könnten sich prinzipiell auch auf dem Wege (b₁) ohne C–C-Dissoziation bilden. Eine Unterscheidung zwischen den verschiedenen Möglichkeiten ist mit den Hexakis(arylthio)ethanen nicht möglich. Sie sind zu schwer löslich^{7e)}, um kinetische Messungen durchführen zu können. Wir untersuchten daher die gut löslichen alkylsubstituierten Vertreter dieser Substanzklasse sowie trimethylsilylsubstituierte Derivate.

⁴⁾ R. W. Hoffmann und J. Schneider, Chem. Ber. 100, 3689 (1967).

⁵⁾ D. L. Coffen, J. Q. Chambers, D. R. Williams, P. E. Garrett und N. D. Canfield, J. Am. Chem. Soc. 93, 2258 (1971).

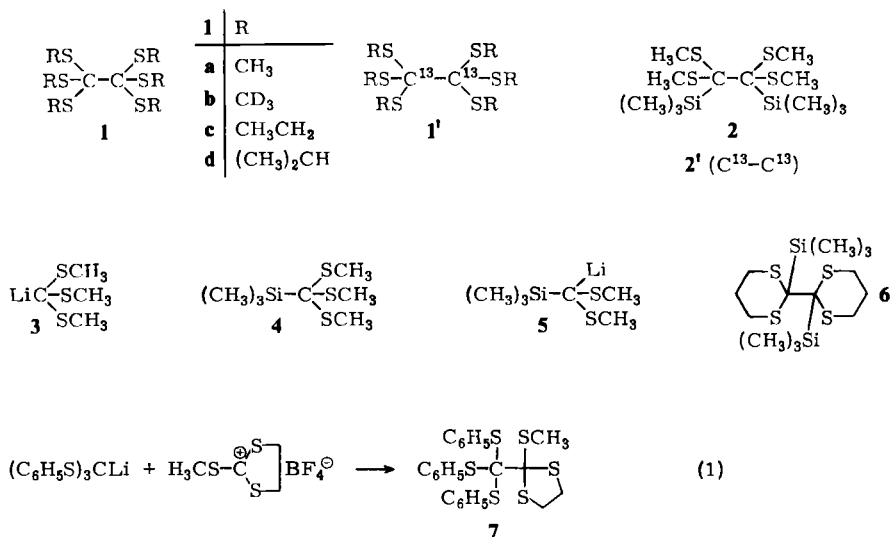
⁶⁾ P. B. Shevlin und J. L. Greener jr., J. Am. Chem. Soc. 94, 8447 (1972).

⁷⁾ ^{7a)} G. Roelofsen, J. A. Kanters und D. Seebach, Chem. Ber. 107, 253 (1974). – ^{7b)} D. Seebach, A. K. Beck und H. B. Stegmann, Tetrahedron Lett. 1970, 1933. – ^{7c)} D. Seebach, H. B. Stegmann und A. K. Beck, Angew. Chem. 83, 534 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 500 (1971). – ^{7d)} D. Seebach, H. B. Stegmann, K. Scheffler, A. K. Beck und K.-H. Geiß, Chem. Ber. 105, 3905 (1972). – ^{7e)} D. Seebach und A. K. Beck, ebenda 105, 3892 (1972). – ^{7f)} H. B. Stegmann, K. Scheffler und D. Seebach, ebenda 108, 64 (1975).

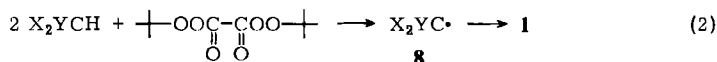
A. Herstellung der Ethane

Für die Synthese der Per(alkylthio)ethane **1a–d** benutzten wir die oxidative Dimerisierung entsprechend substituierter Methyllithium-Verbindungen mit Iod^{7e)}. Den markierten Vorläufer $(\text{CD}_3)_3\text{CH}$ von **1b** erhielten wir aus CD_3I , das zunächst mit Thioharnstoff zu CD_3SH umgesetzt wurde, woraus mit Orthoameisensäure-trimethylester der Trithioester $(\text{CD}_3)_3\text{CH}$ entstand. Die ^{13}C -markierten **1'a** und **1'd** wurden wie das analoge phenylsubstituierte Ethan^{7e)} aus ^{13}C -Ameisensäure aufgebaut. Auch die Silylverbindungen **2** und **6** wurden durch Ioddimerisierung aus **5**⁸⁾ bzw. dem entsprechenden Li-Dithian erhalten. Zur Herstellung von **2'** gingen wir vom am zentralen C-Atom markierten **3'**⁹⁾ aus, das zu **4'** silyliert und durch $\text{CH}_3\text{S}/\text{Li}$ -Austausch in markiertes **5'** (\rightarrow **2'**) übergeführt wurde¹⁰⁾.

Eine präparativ nützliche Methode zur Herstellung von gemischten Ethanen vom Typ **1** ist am Beispiel von Gl. (1) demonstriert; **7** entsteht mit ca. 60% Ausbeute.



Die Bildung von Ethanen **1** beobachteten wir auch beim Zerfall von Di-*tert*-butyl-diperoxyoxalat in Gegenwart von Orthotrithioameisensäureestern.



Dabei werden nach Gl. (2) die ESR-spektroskopisch nachweisbaren Radikale **8** durchlaufen.

⁸⁾ D. Seebach, M. Kolb und B.-Th. Gröbel, Chem. Ber. **106**, 2277 (1973).

⁹⁾ D. Seebach, K.-H. Geiß, A. K. Beck, B. Graf und H. Daum, Chem. Ber. **105**, 3280 (1972).

¹⁰⁾ $(t\text{-C}_4\text{H}_9\text{S})_3\text{CH}$ ließ sich nicht mehr metallieren, $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2(\text{CH}_3\text{S})\text{CLi}$ und $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_3\text{CLi}$ dimerisierten mit Iod nicht, die entsprechenden Ethane konnten also nicht hergestellt werden.

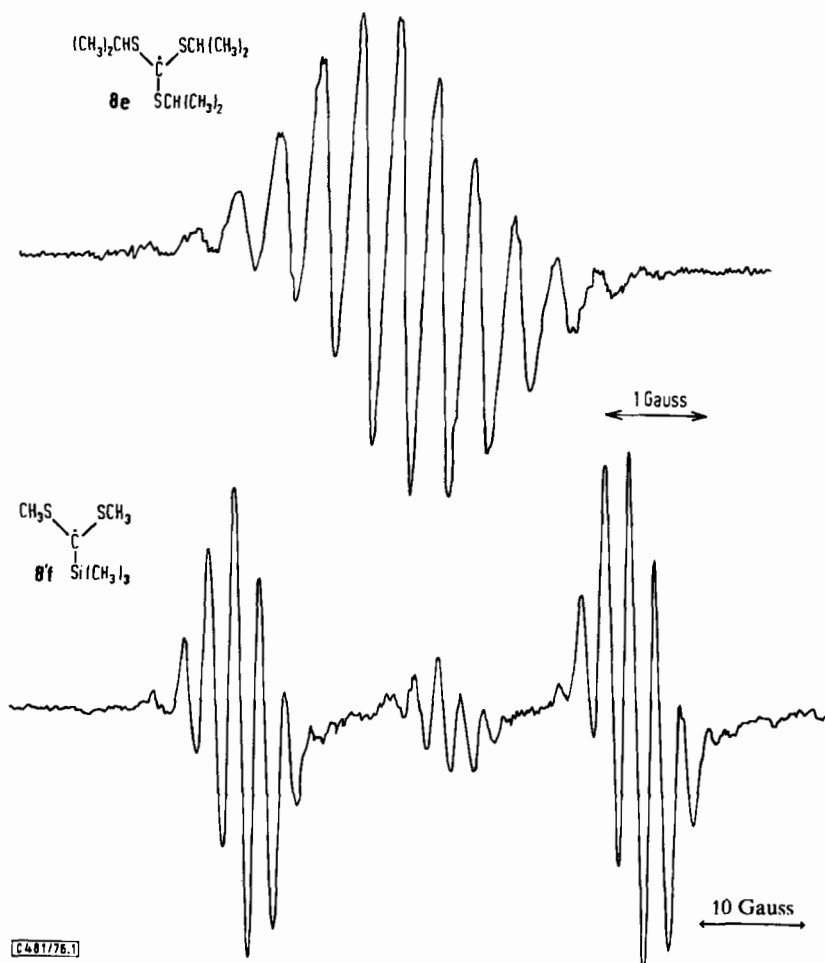



Abb. 1. ESR-Spektren der Methyl-Radikale **8e** (bei 60°C) und **8f** (90% ^{13}C , bei 35°C). Erzeugung der Radikale nach Gl (2)

B. ESR-Spektren der nach Gl. (2) erzeugten thiolierten und silylierten Methyl-Radikale **8**

Um die ESR-Spektren der Methyl-Radikale **8** kennenzulernen, die beim Zerfall der Ethane **1** und **2** nach Schema 1 (a) oder (b)/(b₂) entstehen müßten, ließen wir die Reaktion von Gl. (2) im Hohlraum eines ESR-Spektrometers ablaufen. Wir beobachteten intensive Signale (Tab. 1), die auf Grund von Vergleichen mit Literaturangaben^{7f, 11)} und in drei Fällen durch ^{13}C -Markierung eindeutig den Radikalen **8a** – **i** zugeordnet werden konnten.

¹¹⁾ A. R. Bassindale, A. J. Bowles, M. A. Cook, C. Earborn, A. Hudson, R. A. Jackson und A. E. Jukes, J. Chem. Soc. D 1970, 559.

	8	X	Y	8	X	Y
	a	CH ₃ S	CH ₃ S		f	CH ₃ S
b	CD ₃ S	CD ₃ S		g	(CH ₃) ₃ Si	CH ₃ S
c	CF ₃ S	CF ₃ S		h	(CH ₃) ₃ Si	(CH ₃) ₃ Si
d	C ₂ H ₅ S	C ₂ H ₅ S		i	X/X	S(CH ₂) ₃ S (CH ₃) ₃ Si
e	(CH ₃) ₂ CHS	(CH ₃) ₂ CHS				

Tab. 1. ESR-Daten^{a)} der aus den Methanen X₂YCH und Di-*tert*-butyl-diperoxyoxalat nach Gl. (2) erzeugten Radikale **8**. Zwei der Spektren sind in Abb. 1 gezeigt

Radikal 8	Entwick- lungstemp. [°C]	Kopplungskonstanten (Gauß)		<i>g</i> -Faktor
		a_{H} (-C-S-CH)	$a_{^{13}\text{C}}$ (¹³ C)	
a	25 + 50	1.5	54.25	2.0057
b	25	b) -	-	2.0057
c	25	c) 2.8	-	2.0044
d	25	d) -	-	2.0061
e	25 + 60	s. Abb. 1 und Text	52.75	2.0056
f	35	2.3	38.6	2.0063
g	40	4.5	-	2.0065
h	60	e) -	29	2.0027 ¹¹⁾
i	30	3.0	-	2.0061

a) Bei (C₆H₅S)₃C[•] ist $a_{^{13}\text{C}} = 42.2$ Gauß, der *g*-Faktor = 2.00495⁷¹⁾.

b) Keine Aufspaltung durch D erkennbar.

c) a_{F} .

d) Keine Feinaufspaltung erkennbar.

e) Keine Feinaufspaltung ($a_{^{29}\text{Si}_\beta} = 13.6$).

In den Spektren von **8a**, **c** und **f–h** zeigt sich das zu erwartende Aufspaltungsbild. Bei **8d** beobachteten wir keine HFS-Aufspaltung. Bei **8e** läßt sich die hohe Multiplizität des Signals (s. Abb. 1, oben) durch Annahme von $a_{\text{H}_\gamma} = 0$ Gauß und $a_{\text{H}_\alpha} = 0.39$ Gauß erklären; die Identität des Radikals ist durch ¹³C-Markierung gesichert.

C. Thermolyse der Ethane 1

Wir hatten schon früher beobachtet^{7d)}, daß das Methylderivat **1a** bis über 200°C keine ESR-spektroskopisch nachweisbaren Radikale liefert. Um so mehr waren wir überrascht, als wir jetzt feststellten, daß dieses Ethan bereits ab 110°C quantitativ in Dimethyldisulfid und das Ethylen **9a** zerfällt, Halbwertszeit bei 110°C ca. 1 h. Die Ethane mit den sterisch anspruchsvolleren Substituenten Ethyl (**1c**) und Isopropyl (**1d**) zerfallen mit ähnlicher Halbwertszeit sogar schon bei 90 bzw. 75°C ebenfalls in hoher Ausbeute zu den Ethylenen **9c** bzw. **d** und den entsprechenden Disulfiden.

Im Gegensatz zu **1a** kann bei der Thermolyse von **1c** im ESR-Gerät um 130°C für kurze Zeit ein ca. 3.5 Gauß breites Singulett registriert werden. Bei **1d** beobachtet man ab 70–80°C das intensive Spektrum von **8e** (s. Abschnitt B und Abb. 1).

Zunächst ist wichtig festzustellen, daß bei der Pyrolyse von **1a** zu keiner Zeit die C–C-Bindung geöffnet wird [Versuch (a), Schema (2)], und daß der erste Schritt die irreversible [Versuch (b) in Schema (2)] Bildung eines Ethyl-Radikals aus **1a** ist. Die Kreuzungen an den RS-Substituenten – auch beim Erhitzen von Ethan und Ethylen – [Versuche (b), (c₁) und (c₂)] lassen sich erklären, wenn man annimmt, daß der Zerfall des Ethyl-Radikals in Ethylen und Thiyl-Radikal reversibel ist.

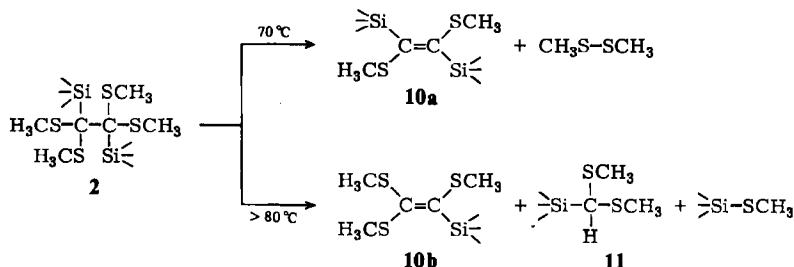
Die Verfolgung der Geschwindigkeit des Zerfalls von **1a** schließt eine Reaktion 1. Ordnung aus, erlaubt aber keine Unterscheidung zwischen 2. Ordnung und der bei Radikalkettenreaktionen häufig beobachteten \sqrt{c} -Abhängigkeit der Geschwindigkeit (s. exp. Teil und Abschnitt D).

Hexakis(methylthio)ethan (**1a**) geht somit, im Gegensatz zum Phenylthioanalogen ⁷⁾, auf dem in Schema 1 angegebenen Weg (b)/(b₁) in Ethylen und Disulfid über.

Das Auftreten des intensiven ESR-Signals von **8e** bei der Pyrolyse des Ethans **1d** (mit den sterisch schon recht anspruchsvollen Isopropylgruppen) veranlaßte uns, dieses Ethan gemeinsam mit dem entsprechenden ¹³C-markierten **1'd** zu pyrolysieren. Massenspektroskopisch konnten wir nachweisen, daß die entstehenden Ethylene **9d** zu ca. 63% gekreuzt anfallen. Wir nehmen in Analogie zum Hochtemperaturverhalten von **2** (s. folgenden Abschnitt) an, daß diese Kreuzung auf dem Weg (b)/(b₂) von Schema 1 zustandekommt.

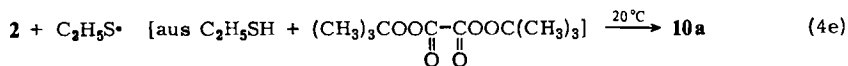
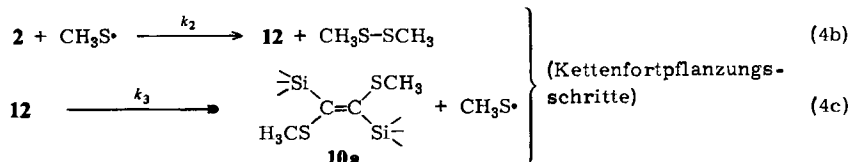
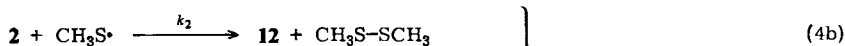
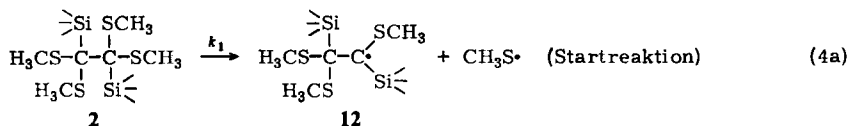
D. Zerfall des bissilylierten Ethans **2**

In dieser Verbindung sollte die sterische Behinderung der sechs an die zentrale C–C-Bindung gebundenen Gruppen größer sein als in **1a**. Tatsächlich zerfällt **2** bereits bei 60°C in Benzol mit einer Halbwertszeit von 50 min. Einzige Produkte sind unter diesen Bedingungen das bissilylierte *trans*-Ethylen **10a**¹²⁾ und Dimethyldisulfid. Es erfolgt also wie bei den rein schwefelsubstituierten Derivaten β -Eliminierung zweier CH₃S-Gruppen. Dies gilt nur für die Tieftemperaturzersetzung. Ab 80°C isolierten wir in mit der Temperatur bis auf 80% (125°C) steigenden Mengen das monosilylierte Olefin **10b**, das unter Eliminierung von Trimethyl(methylthio)silan entsteht. Außerdem bildet sich bei der Hochtemperaturthermolysen bis zu 5% des Methans **11** (GC-Analyse). Ab 105°C tritt im ESR-Gerät ein intensives Signal des schon oben erwähnten, vom „halben Molekül“ **2** abgeleiteten Methyl-Radikals **8f** auf. Gemeinsame Pyrolyse von unmarkiertem **2**



¹²⁾ Die Struktur mit *trans*-Konfiguration von **10a** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt (R. Collins und R. E. Davis, University of Texas, Austin, unveröffentlichte Versuche).

und doppelt markiertem **2'** wie für **1/1'** im vorigen Abschnitt beschrieben, führt beim Tieftemperaturversuch zu den Ethylenen **10a** und **10'a** ohne Kreuzung. Bei entsprechender Hochtemperaturthermolysen wiesen wir massenspektroskopisch nach, daß *beide* Ethylene **10a** und **10b** zu etwa 45% gekreuzt entstehen. Auch bei **2** beobachten wir starke Beeinflussung des Zerfalls durch Inhibitoren (Styrol, Phenylacetylen, 9,10-Dihydroanthracen, *p*-Benzochinon, *p*-Nitroso-*N,N*-dimethylanilin, 1,3-Cyclohexadien) und Initiatoren (AIBN). Der Tieftemperaturzerfall wäre mit der in den Gl. (4a)-(d) dargestellten Radikalkettenreaktion vereinbar und analog zu dem oben in Gl. (3) für **1a** formulierten Mechanismus. Die Kette läuft – nach dem in Abwesenheit von Initiatoren erfolgten Startschritt (4a) – über die Kettenfortpflanzungsschritte (4b) und (4c). Das durch thiophilen Angriff eines Thiyl-Radikals am Ethan **2** gebildete Ethyl-Radikal **12** zerfällt unter radikalischer β -Eliminierung zum beobachteten Ethylen **10a**. Den in Gl. (4b) formulierten thiophilen Angriff konnten wir durch folgenden Versuch unabhängig nachweisen: erzeugt man nach Gl. (4e) aus Ethanthiol und Di-*tert*-butyl-diperoxyoxalat das Ethanthiyl-Radikal in Gegenwart von **2**, so erhält man bereits bei Raumtemp. in glatter Reaktion das Tieftemperaturethylen **10a**¹³⁾.



Im Falle von **2** konnten wir den Radikalkettenmechanismus durch kinetische Messungen untermauern. Tab. 2 und Abb. 2 links zeigen die Zeit-Umsatz-Abhängigkeit des Zerfalls. Unter der für Radikalkettenreaktionen üblichen Anwendung des Quasistationaritätsprinzips¹⁴⁾ für die Radikalkettenüberträger **12** und $\text{CH}_3\text{S}\cdot$ ergibt sich das in Gl. (5) angegebene Zeitgesetz. Durch Bestimmung der Steigung^{15a)} der Konzentrationzeitkurve

¹³⁾ Bei 1,2-Bis(phenylthio)ethan wurde eine ähnliche radikalinduzierte Eliminierung versucht, aber nicht beobachtet, s. Lit.⁶⁾

¹⁴⁾ A. A. Frost und R. G. Pearson, Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen, Kap. 10, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

¹⁵⁾ ^{15a)} E. S. Swinbourne, Auswertung und Analyse kinetischer Messungen, S. 119, Taschentext 37, Verlag Chemie, Weinheim. – ^{15b)} Damit ist k_1 etwa um den Faktor 100 kleiner als k_2 . Setzt man in Gl. (6) $k_1 \ll k_2$, so ergibt sich folgendes Zeitgesetz: $1/\sqrt{[\mathbf{2}]} = k_2 \cdot t + 1/\sqrt{[\mathbf{2}]_0}$, das nur noch gemessene Größen enthält. Einsetzen der Daten liefert $k = (2.0 \pm 0.1) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \cdot \text{Liter}^{1/2}$ (vgl. Tab. 2).

Tab. 2. Geschwindigkeit des Zerfalls von 2 bei 70°C in Chlorbenzol ($c_0 = 2.35 \cdot 10^{-1}$ mol/Liter)

Konz. von 2 [mol/Liter]	Zerfall [%]	Zeit [min]	Geschwindigkeitskonstanten		
			k [s ⁻¹ mol ^{-1/2} Liter ^{1/2}] in Gl. (6)	k [s ⁻¹ mol ⁻¹ Liter] 2. Ordnung	k [s ⁻¹] 1. Ordnung
0.199	84.5	5	$1.92 \cdot 10^{-3}$	—	—
0.160	67.9	10	1.89	$4.08 \cdot 10^{-3}$	$7.27 \cdot 10^{-4}$
0.125	53.4	15	1.88	4.96	7.75
0.103	43.9	20	1.89	5.20	7.32
0.087	36.9	25	2.02	5.39	6.89
0.072	30.6	30	1.99	5.91	6.78
0.064	27.3	35	1.93	5.89	6.30
0.047	20.1	44	2.01	6.94	6.17
0.043	18.2	50	1.83	6.75	5.67
0.035	15.0	58	1.83	7.40	5.46
0.028	11.8	68	1.97	8.12	5.19

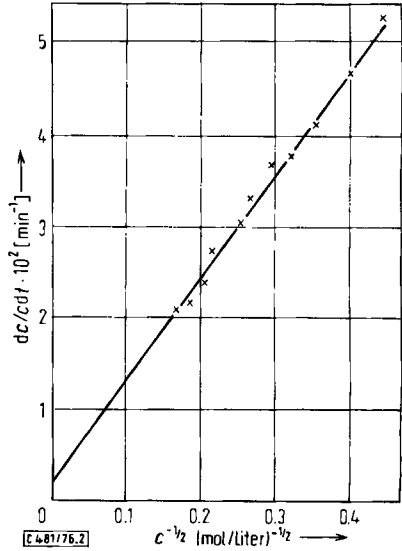
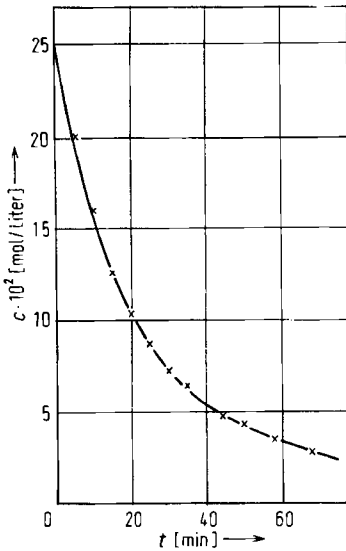


Abb. 2. links: Zeit-Umsatz-Kurve des Zerfalls von 2 in Chlorbenzol bei 70°C.
rechts: Auftragung von $dc/dt \cdot (1/c)$ gegen c nach Gl. (6). dc/dt wurde als Steigung aus der linken Kurve ermittelt

von Abb. 2, linker Teil, erhält man $d[2]/dt$, das in Gl. (6) eingesetzt wird. Im rechten Teil von Abb. 2 ist eine graphische Darstellung der in Gl. (6) eingesetzten Meßwerte gezeigt. Die Werte für k finden sich in der vierten Spalte von Tab. 2. Dort sind auch zum Vergleich die durch Einsetzen der Meßwerte in die Geschwindigkeitsgleichungen 2. und 1. Ordnung erhaltenen k -Werte angegeben (5., 6. Spalte). Die gute Übereinstimmung

mit dem Ausdruck in Gl. (5) stützt den Mechanismus über eine Radikalkette, Gl. (4a) bis (4d). Aus dem Ordinatenabschnitt von Abb. 2, rechts, ergibt sich eine Geschwindigkeitskonstante k_1 für die Dissoziation $2 \rightarrow 12 + \text{CH}_3\text{S}^{\cdot}$ von $(3 \pm 2) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ (70°C)^{15b)}.

$$-\frac{d[2]}{dt} = k_1 [2] + k_2 \sqrt{\frac{2k_1}{k_4}} [2]^{3/2} \quad (5)$$

$$-\frac{d[2]}{dt} = k_1 + k[2]^{1/2} \quad (6)$$

Mit effizienten Radikalfängern sollte es möglich sein, k_1 direkt zu messen, d. h. den Zerfall von **2** nach 1. Ordnung ablaufen zu lassen¹⁶⁾. Mit *p*-Benzochinon (pBC) und *p*-Nitrosodimethylanilin (NIDI) finden wir tatsächlich vom Radikalfänger und der Konzentration an **2** unabhängige Halbwertszeiten (Abb. 3, links), die einem

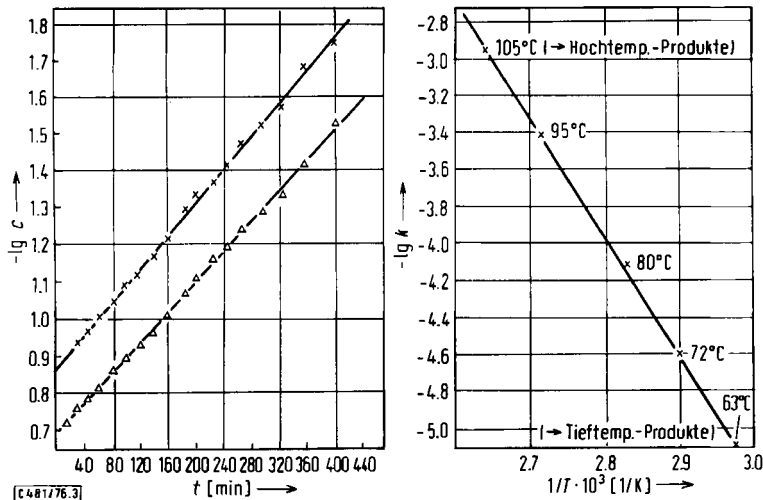
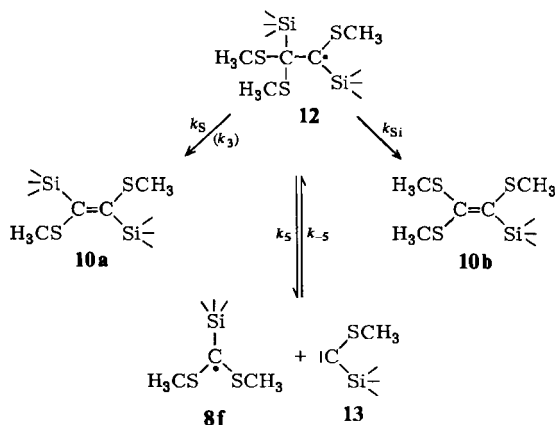


Abb. 3. links: Zerfall des bissilylierten Ethans **2**, ($c_0 = 1.58 \cdot 10^{-1}$ bzw. $2.07 \cdot 10^{-1}$ mol/Liter) in Gegenwart von *p*-Benzochinon (x, $c_0 = 4.0 \cdot 10^{-1}$ mol/Liter) bzw. *p*-Nitrosodimethylanilin (NIDI) (Δ , $c_0 = 4.64 \cdot 10^{-1}$ mol/Liter) in Chlorbenzol bei 80.6°C . rechts: Arrhenius-Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Zerfalls von **2** in Gegenwart von NIDI in Chlorbenzol

Gesetz 1. Ordnung gehorchen. Die ohne Fänger gebildeten Produkte entstehen dabei nur noch in untergeordnetem Maße. Für 72°C ergibt sich $k_1 = 2.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$, was mit obigem Wert gut übereinstimmt. Die Temperaturabhängigkeit von k_1 zwischen 63 und 105°C ist in Abb. 3 rechts zu ersehen. Für die freie Aktivierungsenthalpie ΔG_{298}^\ddagger ergibt sich $27.8 \pm 1.1 \text{ kcal/mol}$, für $\Delta S^\ddagger + 4 \pm 1 \text{ cal/Grad} \cdot \text{mol}$. An diesem Ergebnis ist vor allem interessant, daß die Linearität der Abhängigkeit von $\lg k_1$ und $1/T$ bis in den Bereich der Hochtemperaturthermolyse von **2** (Bildung von **10b** und **11**) erhalten bleibt. Die ohne Kreuzung zum Ethylen **10a** und Disulfid führende Tieftemperaturthermolyse und der bei höherer Temperatur konkurrierende Prozeß des Zerfalls von **2** in **10b**, **11**

¹⁶⁾ R. C. Lamb und J. G. Pacifci, J. Am. Chem. Soc. **86**, 914 (1964).

und $\text{CH}_3\text{SSi}(\text{CH}_3)_3$ verlaufen also über denselben geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der C–S-Homolyse zu **12** [Gl. (4a)]. Die Verzweigung der zu **10a** und **b** führenden Mechanismen muß *hinter* **12** liegen. Die Geschwindigkeitskonstante k_s der CH_3S -Abspaltung aus **12** zu **10a** muß eine geringere Temperaturabhängigkeit haben als k_{Si} der $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Abspaltung zu **10b**. Dadurch überholt der Si-Prozeß den S-Prozeß bei höherer Temperatur¹⁷⁾.



Außer der Bildung des Methans **11**, dem Auftreten des Radikals **8f** im ESR-Experiment und dem Kreuzen in *beiden* Ethylenen **10a** und **b** beim Erhitzen von unmarkiertem mit markiertem **2'** wären damit alle Befunde – unseres Erachtens befriedigend – erklärt. Diese drei Beobachtungen könnte man als Konsequenz einer erst bei höherer Temperatur auftretenden reversiblen Dissoziation von **12** in das Methyl-Radikal **8f** und das Carben **13** deuten, s. oben k_s , k_{-s} und Schema 1, Weg (b₂). Das Methan **11** müßte dabei durch Wasserstoffabstraktion aus irgendeinem im Medium vorhandenen Donator aus **8f** entstehen. Um dies zu prüfen, führten wir die Pyrolyse von **2** in Gegenwart von bis zu 24molarem Überschuß an 9,10-Dihydroanthracen (DHA) durch. Wie man aus

Tab. 3. Ausbeute an $(\text{CH}_3\text{S})_2\text{CHSi}(\text{CH}_3)_3$ (**11**) bei der Thermolyse von **2** in Gegenwart von 9,10-Dihydroanthracen (DHA) und 1,3-Cyclohexadien (CHD) unter verschiedenen Bedingungen

Molverhältnis	Temp. [°C]	Ausb. an 11 [%] ($\pm 2\%$)
2/DHA		
1:3	73	21
1:6	75	38
1:6	130	27
1:12	79	48
1:24	79	51
2/CHD		
1:60	79	50

¹⁷⁾ Lit.¹⁴⁾, Kap. 12 G.

Tab. 3 ersieht, erhielten wir dabei bis zu, aber nicht mehr als 50% des Methans **11**, bezogen auf das eingesetzte Ethan **2**; daneben konnten wir bis zu 30% des Ethylens **10b** nachweisen. Dies ist neben dem ESR-Nachweis von **8f** ein Beweis für das Auftreten des Methyls **8f**. Frappierend ist nur, daß DHA schon bei Temperaturen die Bildung des Methans **11** bewirkt, bei denen wir weder ein ESR-Signal sehen, noch Kreuzung oder Bildung des Hochtemperaturethylens **10b** beobachten. Für diese Verhaltensweise haben wir noch keine befriedigende Erklärung. Für einen Lösungsmittel-Käfig-Effekt zeigt die Kreuzung eine zu starke Temperaturabhängigkeit¹⁸⁾.

Schlußbemerkung

Zwar lassen die vorliegenden Ergebnisse noch einige Details des Zerfalls der Ethane **1** und **2** offen, wie z. B. den genauen Mechanismus der Bildung des Ethylens **10b** aus **2**, sie geben jedoch keinen Hinweis auf eine Primärdissoziation der zentralen C–C-Bindung. Alle hier untersuchten Ethane dissoziieren wahrscheinlich im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt an einer der C–S-Bindungen (Schema 1, Weg (b)). Die Befunde sind mit den Folgereaktionen (b₁) – bei **1a** ausschließlich, bei **2** unterhalb 80°C – oder (b₂) vereinbar, ein Weg, den wir für **1d** und **2** bei höheren Temperaturen finden. Die C–S-Dissoziationsenergie beträgt bei **2** etwa 30 kcal/mol. Der in den Gl. (4b) und (4e) formulierte Angriff eines Thiyl-Radikals an **2** stellt das unseres Wissens erste Beispiel für eine durch RS-Radikale induzierte Homolyse einer C–S-Bindung dar. Sie wird wohl durch die schwache Bindung zwischen Ethan-C und Schwefel ermöglicht.

Untersuchungen¹⁹⁾ zeigten, daß die Ethane **1a**, **2**, **6**, **7** und (C₆H₅S)₆C₂ als radikalische Polymerisationsinitiatoren und Flammenschutzsynergisten verwendbar sind.

Wir danken den Professoren C. Rüchardt (Freiburg), K. U. Ingold (Ottawa), H. B. Stegmann und K. Scheffler (Tübingen) für wertvolle Diskussionen. Herrn Prof. A. Haas und Herrn W. Brüggemann (Bochum) sind wir für Ihre Hilfe bei der Darstellung von Hg(SCF₃)₂ zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparat der Firma Büchi mit 50°C-Bereichs-Anschützthermometern (1/5°C-Eichung), unkorrigiert. – Brechungsindices: Abbe-Refraktometer der Firma Zeiss. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 Infrarotgitterspektrometer. – NMR-Spektren: Varian T 60 oder Jeol-Minimar 100 (TMS innerer Standard). – ESR-Spektren: Varian EPR E-4 Spectrometer. – Massenspektren: GC/MS-System Varian MAT 111. – Gaschromatogramme: Perkin-Elmer 800, Varian 2700. – Thermostatierung: Lauda Ultra-Thermostat (Typenreihe NB). – Die für die kinetischen Meßreihen verwendeten Lösungsmittel Diphenylether und Chlorbenzol wurden zweimal über P₂O₅ bzw. über P₂O₅ und anschließend über KOH destilliert. Zur Reinigung der übrigen Lösungsmittel sowie zur Arbeitstechnik siehe frühere Arbeiten²⁰⁾.

¹⁸⁾ J. K. Kochi, Free Radicals, Vol. I, Chapter 4, S. 157f., Wiley, New York 1973, dort vor allem Lit. Zit. 4 und 60.

¹⁹⁾ Von Dr. H. Naarmann, BASF Aktiengesellschaft, zum Patent angemeldet.

²⁰⁾ D. Seebach, Chem. Ber. 105, 487 (1972).

1. *Hexakis(alkylthio)ethane 1a–d und 1'a, 1'd*

Die für die Synthese der Ethane **1a**, **c** und **d** benötigten Trithioorthoameisensäureester sind beschrieben^{9, 21)}. Die ¹³C-markierten Trithioorthoameisensäureester wurden aus ¹³C-Ameisensäure hergestellt.

Tris(methylthio)-[¹³C]methan: Wir versetzten 0.50 g (10.64 mmol) – nach Angaben der Lieferfirma²²⁾ – zu 90% mit ¹³C angereicherte Ameisensäure mit 20 ml Chloroform, kondensierten bei –35°C 22 g (458 mmol) Methylmercaptan auf und leiteten dann 30 min einen schwachen HCl-Strom ein. Der Kolben wurde gut verschlossen etwa 24 h bei Raumtemp. gehalten. Nach der für Trithioorthoameisensäureester üblichen Aufarbeitung⁹⁾ und Destillation erhielten wir 1.47 g (9.48 mmol, 89%) (CH₃S)₃¹³CH als farbloses Öl. Sdp. 96–98°C/10 Torr (Lit.²³⁾ 103°C/12.5 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.48 (s, 1H) (d, *J*_{13C,H} = 160 Hz), 2.18 ppm (9H, 3 Signale, Verh. 10:3.6:10, Abstand 2.5 Hz). Der genaue ¹³C-Gehalt wurde NMR-spektroskopisch durch Integration des Methin-H-Singulets im unmarkierten und des Dubletts im markierten Methan ermittelt. Mittelwert von 3 Integrationen 89.4% ¹³C.

Tris(isopropylthio)-[¹³C]methan: Zu 0.50 g (10.64 mmol) zu 90%²⁴⁾ mit ¹³C angereicherter Ameisensäure gaben wir 20 ml Chloroform sowie 7.6 g (100 mmol) Isopropylmercaptan. Bei –25°C wurde 30 min ein schwacher HCl-Strom eingeleitet und der Kolben dann gut verschlossen 24 h bei Raumtemp. belassen. Nach der üblichen Aufarbeitung⁹⁾ und Destillation erhielten wir 1.98 g (8.28 mmol, 79%) [(CH₃)₂CHS]₃¹³CH als farbloses Öl. Sdp. 90°C/1 Torr (Lit.⁹⁾ 90°C/1 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 4.84 (s, 1H) (d, *J*_{13C,H} = 160 Hz), 3.2 (septett, 3H, *J* = 6.7 Hz), (d, *J*_{13CSCH} = 4 Hz), 1.27 ppm (d, 18H, *J* = 6.7 Hz). ¹³C-Gehalt nach NMR 92.4%.

S-(Trideuteriomethyl)isothiuronium-iodid: Darstellung analog zum nichtdeutierten Produkt²⁵⁾: 14.5 g (100 mmol) CD₃I (mindestens 99% D²⁶⁾) wurden mit 7.6 g (100 mmol) Thioharnstoff in 8 ml absol. Ethanol 3 h unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen kristallisierte das Thiuroniumsalz aus. Es wurde 5mal mit je 10 ml eiskaltem Ether gewaschen. Ausb. 20.5 g (93%).

Tris([D₃]methylthio)methan: Das für die Darstellung von **1b** benötigte (CD₃S)₃CH erhielt man in den besten Ausb., wenn man das beim Erhitzen von S-(Trideuteriomethyl)isothiuronium-iodid mit Ethylendiamin entstehende CD₃SH direkt umsetzte: 20 ml Ethylendiamin wurden unter Rühren schnell zu 20.5 g (93 mmol) S-(Trideuteriomethyl)isothiuronium-iodid getropft. Das entstehende CD₃SH wurde über eine wassergekühlte Liebigbrücke direkt in eine auf –78°C gekühlte Mischung von 3.18 g (30 mmol) Orthoameisensäure-trimethylester und 30 ml trockenem Pentan geleitet. Da die Bildung des Mercaptans exotherm war, mußte man nur gelegentlich mit einem Fön den Reaktionskolben zusätzlich erwärmen. Aus der Vorlage entweichende Spuren von CD₃SH wurden durch Einleiten in eine alkalische KMnO₄-Lösung zerstört. In die –78°C kalte Mischung von CD₃SH, HC(OCH₃)₃ und Pentan wurde 30 min ein schwacher HCl-Strom eingeleitet. Der Kolben wurde gut verschlossen etwa 24 h stehengelassen. Nach der üblichen Aufarbeitung für Trithioorthoester⁹⁾ und Destillation erhielten wir 3.05 g (19.4 mmol, 62.5%) (CD₃S)₃CH als farbloses Öl, Sdp. 98°C/10 Torr (Lit.²³⁾ für CH₃-Derivat 103°C/12.5 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.48 ppm (s, 1H). – IR (Film): 2240, 2120, 2080, 1980, 1660, 1180, 1140, 1045, 1030, 885 cm⁻¹.

²¹⁾ ^{21a)} A. Fröling und J. F. Arens, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **81**, 1009 (1962). – ^{21b)} B. Holmberg, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **40**, 1740 (1907).

²²⁾ Amersham Buchler GmbH u. Co KG, Braunschweig.

²³⁾ A. Schönberg und K. Praefke, Chem. Ber. **99**, 2376 (1966).

²⁴⁾ Merck, Sharp & Dohme, Canada Limited, Montreal.

²⁵⁾ ^{25a)} P. R. Shieldneck und W. Windus, Org. Synth., Coll. Vol. II, 411 (1973). – ^{25b)} Organikum, 9. Aufl., S. 234, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1970.

²⁶⁾ Nach Angaben der Lieferfirma: Rohstoff-Einfuhr GmbH, Düsseldorf.

Hexakis(methylthio)ethan (1a): 8.2 g (53.4 mmol) Tris(methylthio)methan wurden in 110 ml THF bei -78°C mit *n*-Butyllithium zu 3 metalliert⁹⁾. Zu dieser bei -78°C gerührten Lösung gab man eine ebenfalls -78°C kalte Lösung von 6.86 g (27 mmol) Iod in 100 ml THF. Nach ca. 20 min wurde das Kühlbad entfernt, die Reaktionsmischung erwärmte sich langsam auf Raumtemp. Die gelbe Lösung wurde in 250 ml Pentan/300 ml 7proz. Kalilauge gegossen und die wäbr. Phase noch zweimal mit je 50 ml Pentan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden viermal mit 50 ml 7proz. Kalilauge und zweimal mit 50 ml Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Rotationsverdampfer bei $50^{\circ}\text{C}/10$ Torr die Lösungsmittel abgezogen. Zurück blieben 6.4 g einer gelblichen Lösung, die **1a**, Tetrakis(methylthio)ethylen (**9a**), Tetrakis(methylthio)methan und Tris(methylthio)methan enthielt. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Benzol) einer solchen Lösung zeigen alle Substanzen deutlich voneinander getrennte Singuletts; die Zuordnung wurde mittels authentischer Proben überprüft. Integration ergibt einen Gehalt von 41.5 Mol-% **1a**.

Die obige Lösung wurde mit dem gleichen Volumen Pentan versetzt und gut verschlossen 2 h im Kühlschrank ($0-2^{\circ}\text{C}$) aufbewahrt. Man impfte mit **1a** an und ließ 2 d im Kühlschrank stehen, wobei sich der größte Teil von **1a**, 2.6 g (8.5 mmol, 32%), in schönen farblosen Kristallen ausschied. Es wurde dekantiert und bei $25^{\circ}\text{C}/1$ Torr getrocknet. Man durfte allerdings nur bis maximal 0°C abkühlen, da sonst ein Gemenge an **1a**, **9a** und Tetrakis(methylthio)methan auskristallisierte. Schmp. von **1a** $108^{\circ}\text{C}^{27)}$. – MS (80 eV): $m/e = 306$ (0.5%, M^+), 259 (3.8, $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$), 212 (15.1, $\text{M}^+ - 2\text{SCH}_3$), 197 (27.4), 153 (100, $\text{M}^+/2$), 118 (24.5), 103 (27.4), 91 (52.8). – Analyse, NMR- und IR-Spektren s. Tab. 4.

Hexakis(methylthio)-[$^{13}\text{C}_2$]ethan (1'a): 1.33 g (8.58 mmol) Tris(methylthio)-[^{13}C]methan wurden in 40 ml THF bei -78°C mit Butyllithium metalliert⁹⁾. Zu dieser Lösung spritzte man eine ebenfalls -78°C kalte Lösung von 1.19 g (4.7 mmol) Iod in 25 ml THF. Anschließend wurde in 80 ml Pentan/120 ml 7proz. Kalilauge gegossen. Der Rückstand der Pentanphase, 1.05 g eines gelben Öls, wurde mit 5 ml Pentan versetzt, gut verschlossen für 1 h im Kühlschrank ($0-2^{\circ}\text{C}$) aufbewahrt und dann mit einem winzigen Kriställchen **1a** angeimpft. Nach 2 d im Kühlschrank konnten durch Dekantieren der Pentanlösung und Trocknen bei $25^{\circ}\text{C}/1$ Torr 0.35 g (1.14 mmol, 27%) **1'a** isoliert werden, Schmp. 108°C . – $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = 2.32$ ppm (18H, 3 Signale, Verh. 1:1.5:1, Abstand 2.25 Hz). **1'a** enthielt doppelt-, einfach- und unmarkiertes Ethan im Verhältnis 0.799:0.19:0.011. Das ergab sich aus dem ^{13}C -Gehalt des Tris(methylthio)-[^{13}C]methans von 89.4%. – MS (80 eV): $m/e = 261$ (4.2%, $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$), 214 (15.5, $\text{M}^+ - 2\text{SCH}_3$), 199 (12.7), 154 (100, $\text{M}^+/2$), 120 (16.9), 105 (9.9), 93 (19.7).

Hexakis([D_3]methylthio)ethan (1b): 1.28 g (8.18 mmol) Tris([D_3]methylthio)methan wurden in 40 ml THF bei -78°C mit Butyllithium metalliert⁹⁾. Dazu wurde eine -78°C kalte Lösung von 1.16 g (4.5 mmol) Iod in 20 ml THF gespritzt. Man ließ auf Raumtemp. kommen und arbeitete analog **1'a** auf. Nach Umkristallisation aus Pentan Ausb. 0.47 g (35.5%), Schmp. $107-108^{\circ}\text{C}$. – MS (40 eV): $m/e = 274$ (3.3%, $\text{M}^+ - \text{SCD}_3$), 224 (28.6, $\text{M}^+ - 2\text{SCD}_3$), 206 (31.9), 162 (100, $\text{M}^+/2$), 124 (29.7), 106 (22.0), 94 (31.9). – Analyse, NMR- und IR-Spektren s. Tab. 4.

Hexakis(ethylthio)ethan (1c): 8.8 g (44.4 mmol) Tris(ethylthio)methan wurden in 110 ml THF bei -78°C mit Butyllithium metalliert⁹⁾. Bei dieser Temperatur gab man eine ebenfalls -78°C kalte Lösung von 5.8 g (23 mmol) Iod in 80 ml THF zu. Etwa 20 min nach beendeter Zugabe ließ man das Reaktionsgefäß Raumtemp. annehmen. Die übliche Aufarbeitung (vgl. Herstellung von **1a**) lieferte 8.1 g gelbes Öl, das im Eisbad erstarrte. Nach Lösen in wenigen ml Pentan und

²⁷⁾ In Lit.^{7e)} gaben wir versehentlich 125°C an!

Kühlen auf -78°C für ca. 6 h Ausb. 7.5 g (19.2 mmol, 86.5%), Schmp. $56^{\circ}\text{C}^{28)}$. – MS (80 eV): $m/e = 390$ (0.75%, M^+), 329 (4.2, $\text{M}^+ - \text{SC}_2\text{H}_5$), 268 (63.6, $\text{M}^+ - 2\text{SC}_2\text{H}_5$), 239 (81.3), 195 (≥ 100 , $\text{M}^+/2$), 146 (58.9), 122 (16.8), 118 (27.1), 105 (100, Basis-Peak). Analyse, NMR- und IR-Spektren s. Tab. 4.

Hexakis(isopropylthio)ethan (1d): 4.1 g (17.5 mmol) Tris(isopropylthio)methan wurden in 100 ml THF bei -78°C mit Butyllithium metalliert⁹⁾. Dazu wurden bei -78°C 2.28 g (9 mmol) Iod in 50 ml THF gespritzt. Nach der Aufarbeitung – wie für 1a–c beschrieben – erhielten wir 2.5 g festes Rohprodukt, das aus wenig Pentan bei -78°C (ca. 6 h) umkristallisiert wurde und 2.1 g (4.4 mmol, 50%) analysenreines 1d ergab, Schmp. 93°C . – MS (80 eV): $m/e = 399$ (8.9%, $\text{M}^+ - \text{SC}_3\text{H}_7$), 324 (68.9, $\text{M}^+ - 2\text{SC}_3\text{H}_7$), 281 (86.7), 237 (≥ 100 , $\text{M}^+/2$), 194 (> 100), 162 (95.6), 152 (100, Basis-Peak). Analyse, NMR- und IR-Spektren s. Tab. 4.

Hexakis(isopropylthio)-[$^{13}\text{C}_2$]ethan (1'd): 1.03 g (4.31 mmol) Tris(isopropylthio)-[^{13}C]methan wurden in 40 ml THF bei -78°C mit Butyllithium metalliert⁹⁾ und bei -78°C 0.62 g (2.45 mmol) Iod in 20 ml THF zugespritzt. Nach Aufarbeitung und Umkristallisation aus Pentan – wie für 1d beschrieben – Ausb. 0.42 g (0.88 mmol, 41%), Schmp. 93°C . – $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = 1.45$ (d, 36H, $J = 7$ Hz), 3.7 ppm (m, 6H). – MS (80 eV): $m/e = 326$ (20.6%, $\text{M}^+ - 2\text{SC}_3\text{H}_7$), 283 (29.4), 238 (100, $\text{M}^+/2$), 195 (38.2), 191 (36.8), 165 (89.7), 164 (76.5). 1'd enthielt doppelt-, einfach- und unmarkiertes Ethan im Verhältnis 0.854 : 0.14 : 0.006, wie sich aus dem ^{13}C -Gehalt = 92.4% des Tris(isopropylthio)-[^{13}C]methans ergab.

2. *1,1,2,2-Tetrakis(methylthio)-1,2-bis(trimethylsilyl)ethan* (2): Zu einer Lösung von 10 mmol 5⁸⁾ [aus 1.80 g Bis(methylthio)(trimethylsilyl)methan] wurden bei -78°C langsam 1.27 g (5 mmol) Iod in 5 ml THF getropft. Die Iodfarbe verschwand an der Eintropfstelle, und es schied sich ein weißer Niederschlag ab. Man rührte noch 15 min bei -78°C und ließ dann in etwa 30 min auf Raumtemp. kommen. Die klare Lösung wurde in 100 ml Wasser/20 ml Pentan gegossen, die Pentanphase mit 7proz. Kalilauge und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei Raumtemp. blieben 1.8 g eines gelblichen Öls zurück, das mit 2 ml Pentan versetzt und bei -25°C aufbewahrt wurde. Nach 48 h wurde das Pentan dekantiert und die an der Kolbenwand haftenden farblosen Prismen bei 10^{-2} Torr getrocknet. Ausb. 0.90 g (50%), Schmp. $64.1-64.5^{\circ}\text{C}$. – MS (80 eV, Quelle 170°C): $m/e = 311$ ($< 1\%$, $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$), 264 (2, $\text{M}^+ - 2\text{SCH}_3$), 249 (2, $\text{M}^+ - 2\text{SCH}_3, - \text{CH}_3$), 238 (2, $\text{M}^+ - \text{SCH}_3, - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 217 (3, $\text{M}^+ - 3\text{SCH}_3$), 191 (8, $\text{M}^+ - 2\text{SCH}_3, - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 179 (17, $\text{M}^+/2$), 164 (8), 149 (20), 144 (8), 129 (22), 105 (100), 94 (27), 73 (100, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$). – Analyse, NMR- und IR-Daten s. Tab. 4.

Tris(methylthio)(trimethylsilyl)-[^{13}C]methan (4): Eine Lösung von 10 mmol zu 89% ^{13}C -markiertem 3' [aus 1.54 g Tris(methylthio)-[^{13}C]methan, s. o.] wurde innerhalb von 2 min bei -78°C mit 1.4 ml (12 mmol) Trimethylchlorosilan versetzt. Nach 30 min bei -78°C ließ man auf Raumtemp. kommen, goß in das doppelte Volumen Wasser, nahm mit 30 ml Pentan auf, schüttelte mit jeweils 50 ml 7proz. Kalilauge und Wasser, trocknete über Na_2SO_4 , zog das Lösungsmittel ab und kristallisierte aus Methanol um. Ausb. 1.94 g (86%), Schmp. $74.8-75.4^{\circ}\text{C}$. – $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = 0.30$ (9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$, 3 Signale, Verhältnis 9 : 2 : 9, Abstand 0.8 Hz), 1.97 ppm (9H, SCH_3 , 3 Signale, Verhältnis 9 : 2 : 9, Abstand 2.0 Hz). – IR (Film): 2970, 2920, 1430, 1310, 1245, 970, 860, 840, 730, 700 cm^{-1} . – MS (41 eV): $m/e = 227$ (3%, M^+), 214 (4), 213 (3), 212 (30), 180 (17, $\text{M}^+ - \text{SCH}_3$), 165 (5), 150 (6), 137 (12), 118 (7), 105 (42), 94 (9), 93 (11), 92 (78), 73 (100), 59 (15).

$\text{C}_7\text{H}_{18}\text{S}_3\text{Si}$ (226.5) Ber. C 37.12 H 8.01 Gef. C 37.20 H 8.01

²⁸⁾ P. Claesson, J. Prakt. Chem. (2) 15, 193 (1877), beschrieb zwar schon die Darstellung des Hexakis(ethylthio)ethans aus Hexachlorethan und Natriumethanthiolat, H. Baganz und K.-E. Krüger, Chem. Ber. 91, 809 (1958), wiesen allerdings nach, daß nicht 1c, sondern $(\text{C}_2\text{H}_5\text{S})\text{C}(\text{Cl})\text{C}(\text{Cl})(\text{SC}_2\text{H}_5)$ vorlag.

1,1,2,2-Tetrakis(methylthio)-1,2-bis(trimethylsilyl)-[$^{13}\text{C}_2$]ethan (**2'**): 2.27 g ^{13}C -markiertes **4'** (10 mmol) wurden in 25 ml THF bei -40°C mit 10 mmol n-Butyllithium (1.6 M in Hexan) versetzt. Nach 2 h bei -30°C wurden bei -78°C 1.27 g (5 mmol) Iod in 5 ml THF zugetropft. Die weitere Behandlung erfolgte, wie für **2** beschrieben. Ausb. 0.95 g (53%). **2'** enthält doppelt-, einfach- und unmarkiertes Ethan im Verhältnis 0.79:0.2:0.01. Das ergab sich aus dem ^{13}C -Gehalt des Tris(methylthio)methans, der NMR-spektroskopisch durch Integration des Methin-H-Singulets im unmarkierten und des Dubletts im markierten Methan ermittelt wurde. Aus dem Verhältnis 91.4:11.1 (Mittel aus 5 Integrationen) folgte ein ^{13}C -Gehalt von 89%, woraus obiges Verhältnis berechnet wurde. — $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = 0.57$ (s, 18 H, Si(CH $_3$) $_3$), 2.17 ppm (12 H, SCH $_3$, 3 Signale, Verh. 4:5.5:4, Abstand 1.9 Hz). — MS (80 eV, Quelle 250°C): $m/e = 313$ (<1%), 266 (2), 251 (2), 240 (3), 219 (2), 193 (9), 180 (20), 160 (12), 150 (28), 131 (18), 120 (12), 105 (100), 94 (11), 91 (10), 73 (≥ 100), 59 (34).

Tab. 4. Elementaranalysen und spektroskopische Daten der Ethane **1**, **2**, **6** und **7**

Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse		NMR-Spektrum (Lösungsmittel)	IR-Spektrum (Lösungsmittel)
	C	H	δ (ppm) (Multiplizität, J)	(cm^{-1})
1a C $_8$ H $_{18}$ S $_6$ (306.6)	Ber. 31.34 Gef. 31.76	5.92 5.99	(Benzol) CH $_3$ 2.32 (s)	(KI) 2980, 2910, 2840, 2800, 1430, 1410, 1305, 955, 844, 740, 690, 630
1b C $_8$ D $_{18}$ S $_6$ (324.6)	Ber. 29.60 Gef. 29.89	11.15 (D) 11.04 (D)		(KI) 2240, 2120, 1045, 1025, 1000, 855
1c C $_{14}$ H $_{30}$ S $_6$ (390.7)	Ber. 43.04 Gef. 43.14	7.74 7.76	(Benzol) CH $_3$ 1.18 (t, 7.1 Hz) CH $_2$ 3.12 (q, 7.1 Hz)	(KBr) 2960, 2920, 2865, 1450, 1440, 1370, 1255, 1045, 970, 780, 720, 670, 620
1d C $_{20}$ H $_{42}$ S $_6$ (474.9)	Ber. 50.57 Gef. 50.55	8.92 9.08	(Benzol) CH $_3$ 1.45 (d, 7 Hz) CH 3.7 (septett, 7 Hz)	(KI) 2980, 2960, 2920, 2860, 1460, 1445, 1380, 1360, 1245, 1230, 1220, 1150, 1040, 925, 745, 700, 665, 635, 620, 605
2 C $_{12}$ H $_{30}$ S $_4$ Si $_2$ (358.8)	Ber. 40.17 Gef. 39.96	8.43 8.19	(Benzol) (CH $_3$) $_3$ Si 0.57 (s) CH $_3$ S 2.17 (s)	(Film) 2980, 2960, 2950, 1430, 1410, 1310, 1240, 950, 840, 755, 680, 650
6 C $_{14}$ H $_{30}$ S $_4$ Si $_2$ (382.8)	Ber. 43.92 Gef. 43.93	7.90 7.91	(CDCl $_3$) (CH $_3$) $_3$ Si 0.40 (s), 2.3 (m), 3.7 (m)	(KI) 2960, 2900, 2820, 1420, 1255, 1240, 1115, 1000, 895, 850, 760, 680, 605
7 C $_{23}$ H $_{42}$ S $_6$ (490.8)	Ber. 56.28 Gef. 56.46	4.52 4.30	(Benzol) CH $_3$ S 2.40 (s) SCH $_2$ CH $_2$ S 2.90–2.63 (m), arom. H 7.17, 7.67 (m)	(KI) 3050, 2920, 1580, 1470, 1440, 1405, 1305, 1275, 1070, 1025, 755, 750, 700, 685

2,2'-Bis(trimethylsilyl)-2,2'-bi-1,3-dithian (**6**): 2.0 g (10.3 mmol) 2-(Trimethylsilyl)-1,3-dithian⁸⁾ in 25 ml THF wurden bei -78°C langsam mit 10.5 mmol n-Butyllithium versetzt. Die Lösung wurde in 2 h auf -10°C aufgewärmt, dann wurden bei -78°C 1.4 g (5.5 mmol) Iod in 5 ml THF zugetropft. Man rührte noch 15 min bei -78°C , ließ in etwa 30 min auf Raumtemp. kommen und goß die gelbliche Lösung in 100 ml Wasser/30 ml Pentan. Nach Waschen mit jeweils 50 ml 7proz. Kalilauge und Wasser wurde über Na $_2$ SO $_4$ getrocknet und das Lösungsmittel bei Raumtemp. abgezogen. Der kristalline Rückstand wurde aus Pentan umkristallisiert. Ausb. 0.90 g (45%), Schmp. 122.2–122.8 $^\circ\text{C}$. — MS (80 eV): $m/e = 382$ (3%, M $^+$), 367 (2, M $^+ - \text{CH}_3$), 309 (7, M $^+ - \text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 307 (4), 261 (6), 236 (7, M - 2Si(CH $_3$) $_3$), 204 (14), 191

(> 100, $M^+/2$), 178 (26), 149 (65), 106 (72), 91 (45), 73 (100, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 45 (90). — Analyse, NMR- und IR-Daten s. Tab. 4.

2-Methylthio-1,3-dithiolanium-tetrafluoroborat: 16.5 g (0.12 mol) Ethylen-trithiocarbonat in 30 ml Nitromethan wurden mit einer gesättigten Lösung von 25 g (0.13 mol) Trimethyloxonium-tetrafluoroborat in Nitromethan versetzt. Nach mehrtägigem Stehenlassen bei Raumtemp. wurden die abgeschiedenen schwach rötlichen Kristalle abgesaugt und mit Ether gewaschen. Ausb. 16.3 g (57%), Schmp. 79.8–80.5°C. — $^1\text{H-NMR}$ (Trifluoressigsäure): $\delta = 3.20$ (s, 3 H, SCH_3), 4.37 ppm (s, 4 H, SCH_2). — IR (KI): 2970, 1425, 1410, 1305, 1280, 1240, 1080 (breit), 920, 845, 770, 700, 665, 535, 525 cm^{-1} .

$\text{C}_4\text{H}_7\text{BF}_4\text{S}_3$ (280.0) Ber. C 20.17 H 2.94 Gef. C 20.16 H 2.83

2-Methylthio-2-[tris(phenylthio)methyl]-1,3-dithiolan (7): 5 mmol Tris(phenylthio)methylthio-ium¹⁸⁾ [aus 1.7 g Tris(phenylthio)methan in 10 ml THF] wurden bei -78°C zu einer Suspension von 5 mmol (1.2 g) 2-Methylthio-1,3-dithiolanium-tetrafluoroborat in 10 ml THF getropft. Man ließ in 6 h auf Raumtemp kommen. Dabei fiel ein feinkristalliner Niederschlag aus, der abgesaugt und mit Ether gewaschen wurde. Durch Schmp. ($190-195^\circ\text{C}$) und Elementaranalyse wurde er als Hexakis(phenylthio)ethan⁷⁾ identifiziert (0.21 g, 12%). Das Filtrat wurde mit 50 ml Chloroform versetzt, mit jeweils 30 ml 7proz. Kalilauge und Wasser gewaschen und über Na_2SO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels blieb ein gelbliches Öl zurück, das nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ether 0.96 g (40%) **7** lieferte, Schmp. $120.4-121.0^\circ\text{C}$. — MS (80 eV): $m/e = 334$ (12%, $M^+ - \text{SC}_6\text{H}_5$), 228 (9), 208 (16), 197 (12), 156 (100, $\text{C}_6\text{H}_5\text{SSCH}_3$), 141 (60). — Analyse, NMR- und IR-Daten s. Tab. 4.

3. Erzeugung und Nachweis der Methyl-Radikale **8 aus den zugehörigen Methanen und Diperoxyoxalat nach Gl. (2)**

Tris(trifluormethylthio)methan (aus $\text{Hg}(\text{SCF}_3)_2$)²⁹⁾, Bis(methylthio)(trimethylsilyl)methan⁸⁾, 2-(Trimethylsilyl)-1,3-dithian⁸⁾, (Methylthio)bis(trimethylsilyl)methan³⁰⁾ und Tris(trimethylsilyl)methan³¹⁾ wurden nach Literaturangaben hergestellt.

Bildung des Ethans **1a** und des Ethylens **9d**

1a: Zu einer unter Argonatmosphäre gerührten Lösung von 9.2 mmol Tris(methylthio)methan in 10 ml Benzol wurden bei Raumtemp. 13 ml einer 0.4 M Lösung von Di-*tert*-butyl-diperoxyoxalat³²⁾ in Benzol gegeben. Nach einigen h schon war die Lösung deutlich gelblich gefärbt. Ein nach 24 h aufgenommenes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte, daß **1a**, **9a** und Tetrakis(methylthio)methan entstanden waren. Das Spektrum stimmt in seinem Habitus mit dem des Produktgemisches überein, das bei der Darstellung von **1a** anfällt. Produktverteilung 11% **1a**, 22% **9a**, 27% Tetrakis(methylthio)methan, 40% Tris(methylthio)methan.

Beim Erhitzen obigen Produktgemisches auf $>100^\circ\text{C}$ konnte man NMR-spektroskopisch das Verschwinden des Singulettts von **1a** und das Anwachsen des Singuletttsignals von **9a** verfolgen.

9d: Bei einer analog durchgeführten Umsetzung von Tris(isopropylthio)methan mit dem Diperoxyoxalat konnte durch GC/MS-Trennung Tetrakis(isopropylthio)ethylen (**9d**) nachgewiesen werden. MS (80 eV): $m/e = 324$ (22.4%, M^+), 281 (36.2, $M^+ - \text{C}_3\text{H}_7$), 239 (27.6), 163 (100) (vgl. Lit.³³⁾).

²⁹⁾ J. F. Harris jr., J. Org. Chem. **32**, 2063 (1967).

³⁰⁾ B.-Th. Gröbel, Dissertation, Univ. Gießen 1974.

³¹⁾ R. L. Merker und M. J. Scott, J. Org. Chem. **29**, 953 (1964).

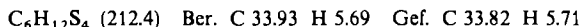
³²⁾ P. D. Bartlett, E. P. Benzing und R. C. Pincock, J. Am. Chem. Soc. **82**, 1762 (1960), und zwar S. 1766.

³³⁾ D. H. Geske und M. V. Merritt, J. Am. Chem. Soc. **91**, 6921 (1969).

Allgemeine Vorschrift zur Erzeugung der Radikale 8 im ESR-Röhrchen: 10–15 mg Ausgangsmethan wurden im ESR-Röhrchen mit 0.5 ml absol. Chlorbenzol (bzw. Diphenylether) überschichtet und dann mit ca. 0.3 ml einer 0.4 M Lösung von Di-*tert*-butyl-diperoxyoxalat in Chlorbenzol umgesetzt. Nach gründlichem Spülen mit Argon und Abdichten der Röhrchen mit Parafilm wurden die Proben bei den in Tab. 1 angegebenen Temp. vermessen (Varian-Temperatur-einheit). Als Eichsubstanz zur Ermittlung der *g*-Faktoren diente Diphenylpikrylhydrazyl ($g = 2.0036$), das mit Silicagel verrieben und in einem Schmelzpunktsröhrchen abgeschmolzen der Probe beigegeben wurde³⁴⁾.

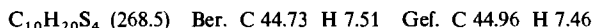
4. Präparative Thermolysen der Ethane 1a, c, d

Tetrakis(methylthio)ethylen (9a) und Dimethyldisulfid aus 1a: 0.155 g (0.5 mmol) 1a wurden in einer Sublimationsapparatur unter Argon 1 h auf 210°C erhitzt. Dabei schieden sich am Kühlfinger farblose Tröpfchen ab, die durch NMR-, IR- und GC-Vergleich mit einer authentischen Probe als Dimethyldisulfid identifiziert wurden. Aus dem leicht gelben Rückstand konnten durch Lösen in wenig Pentan und Abkühlen auf –78°C 0.102 g (0.48 mmol) 9a isoliert werden (NMR-, IR- und GC-Vergleich, Misch.-Schmp. mit einer authent. Probe); Schmp. 60–61°C (Lit.³³⁾ 59–61.5°C). – ¹H-NMR (Benzol): $\delta = 2.17$ ppm (s) (Lit.^{7c)}, CCl₄, 2.37, s). – IR (CCl₄): 2980, 2915, 2845, 2820, 1425, 1415, 1305, 960, 840 cm⁻¹.



Die vollständige Pyrolyse von 63 mg 1a im NMR-Röhrchen (60 min bei 130°C) und das anschließend in Benzol aufgenommene NMR-Spektrum bewiesen, daß 9a und Dimethyldisulfid im Molverhältnis 1:1 gebildet wurden (2 Singulets bei $\delta = 2.17$ und 2.13 ppm wie 2:1, durch Zumischung von 9a und Dimethyldisulfid zugeordnet).

Tetrakis(ethylthio)ethylen (9c) und Diethyldisulfid aus 1c: 0.43 g (1.1 mmol) 1c wurden in einem Kölbchen unter Argon 1 h bei 130°C gehalten. Anschließend wurde bei 150°C/10 Torr der leicht flüchtige Bestandteil abdestilliert (Vorlage –78°C). Es gingen 119 mg (0.98 mmol) farbloses Diethyldisulfid über (NMR-, IR- und GC-Vergleich mit authent. Disulfid). Der Rückstand wurde in wenig Pentan gelöst und bei –78°C ausgefroren, wobei 260 mg (0.97 mmol) 9c isoliert wurden. Identische GC-Retentionszeit wie authent. Probe, Schmp. 55°C (Lit.^{21a)} 55°C; Misch.-Schmp. 55°C). – ¹H-NMR (Benzol): $\delta = 1.12$ (t, 12H, $J = 7.2$ Hz), 2.73 ppm (q, 8H, $J = 7.2$ Hz). – IR (KBr): 2970, 2960, 2920, 2860, 1445, 1410, 1370, 1255, 1050, 1035, 965, 845, 755, 720 cm⁻¹.



Thermolyse von 1d zu Tetrakis(isopropylthio)ethylen (9d), Diisopropyldisulfid und -sulfid: 0.761 g (1.6 mmol) 1d wurden in einem Kölbchen unter Argon 200 min bei 95°C gehalten. Die leichtflüchtigen Pyrolyseprodukte wurden dann bei 160–165°C Badtemp./10 Torr abdestilliert und in einer auf –78°C gekühlten Vorlage aufgefangen. Es gingen 0.201 g einer gelben Flüssigkeit über. Durch GC (Säule OV 101, Säulentemp. 50–250°C, Programm) wurde festgestellt, daß das Destillat aus 2 Substanzen bestand. Das Massenspektrum der Hauptschubstanz (91%) zeigte einen Molekülpeak bei $m/e = 150$ und stimmt mit dem von authent. Diisopropyldisulfid überein. Die nur zu 7% entstandene zweite Substanz zeigt ein Massenspektrum, das dem in der Literatur für Diisopropylsulfid veröffentlichten entspricht. Durch präp. GC (Säule OV 101, Säulentemp. 110°C) wurde das Sulfid vom Disulfid abgetrennt. Der Rückstand der Destillation wurde in wenig Pentan gelöst; bei –78°C wurden 0.433 g (1.33 mmol, 83%) 9d ausgefroren. Schmp. 83°C (Lit.³³⁾ 82.5–84°C, Misch.-Schmp. 83°C).

³⁴⁾ K. Scheffler und H. B. Stegmann, Elektronenspinresonanz, S. 129, Springer Verlag, Berlin 1970.

Diisopropylsulfid: $n_D^{20} = 1.4915$ (Lit.³⁵⁾ $n_D^{25} = 1.4891$. — IR (Film): 2970, 2960, 2920, 2860, 1460, 1445, 1435, 1375, 1360, 1240, 1230, 1150, 1045 cm^{-1} . — MS (80 eV): $m/e = 150$ (22.1%, M^+), 108 (45.3), 66 (15.1), 59 (10.5), 43 (100), 42 (13.9), 41 (52.3), 39 (24.4), 27 (38.4).

Diisopropylsulfid: $n_D^{20} = 1.4389$ (Lit.³⁵⁾ $n_D^{25} = 1.4362$. — MS (80 eV): $m/e = 118$ (13.3%, M^+), 103 (14.4), 76 (10.0), 75 (5.6), 61 (68.9), 43 (100), 42 (13.3), 41 (57.8), 39 (11.1), 27 (22.2) (vgl. Lit.³⁶).

9d: ¹H-NMR (Benzol): $\delta = 1.24$ (d, 24H, $J = 6.8$ Hz), 3.58 ppm (Septett, 4H, $J = 6.8$ Hz), in CCl_4 : 1.27 (d, 24H, $J = 7.0$ Hz), 3.53 ppm (Septett, 4H, $J = 7.0$ Hz) (vgl. Lit.³³). — IR (CCl_4): 2976, 2940, 2880, 1462, 1450, 1385, 1368, 1315, 1238, 1157, 1053, 964, 930, 850, 750 cm^{-1} . — MS (80 eV): $m/e = 324$ (27.6%, M^+), 281 (44.8), 239 (27.6), 163 (100) (vgl. Lit.³³).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{S}_4$ (324.6) Ber. C 51.80 H 8.69 Gef. C 51.98 H 8.71

5. Kreuzungsversuche bei der Pyrolyse der Ethane 1

a) *Gemeinsame Pyrolyse von 1a und 1'a*: 30.3 mg (0.098 mmol) **1'a**, aus zu 89.4% markiertem Tris(methylthio)-[¹³C]methan hergestellt (s. o.) und somit zu 79.9% doppelt ¹³C-markiertes Ethan enthaltend, und 34.5 mg (0.11 mmol) unmarkiertes **1a** wurden gut vermischt ohne Lösungsmittel (unter Argonatmosphäre) 2.5 h auf 115°C erhitzt, wonach laut NMR-Analyse mindestens 90% der Ethane zerfallen waren. Die massenspektroskopische Untersuchung des Pyrolysats (80 eV, GC-MS-Kopplung) ergab ein Verhältnis doppelmarkiertes **9'a** (¹³C/¹³C) zu einfachmarkiertem (¹³C/¹²C) zu unmarkiertem **9a** (¹²C/¹²C) von 37.01 : 9.17 : 53.82. Bei vollständiger Kreuzung ist zu erwarten (¹³C/¹³C) : (¹³C/¹²C) : (¹²C/¹²C) = 17.47 : 48.67 : 33.87; ohne Kreuzung erwartet man ein Verhältnis von 37.36 : 8.89 : 53.75. Dieses Ergebnis zeigt eindeutig, daß innerhalb der Meßgenauigkeit von ca. 5% keine Kreuzung stattgefunden hat.

b) *Gemeinsame Pyrolyse von 1a und 1b*: 59.3 mg (0.19 mmol) **1a** und 55.4 mg (0.17 mmol) **1b** wurden gut vermischt ohne Lösungsmittel (unter Argonatmosphäre) 10 min auf 115°C erhitzt. Die NMR-Analyse des Pyrolysats zeigte einen Umsatz von 55.6% an. Das Pyrolysat wurde in wenig Pentan aufgenommen, und über eine DC-Fertigplatte (Woelm, Kieselgel F 254 mit anorganischem Fluoreszenzindikator für kurzwelliges UV, Pentan/Ether 9:1) wurden **1a** und **b** (unterste Zone) von den etwas schneller laufenden Ethylenen getrennt. Von den „zurückgewonnenen“ Ethanen wurde ein Massenspektrum (38 eV) aufgenommen. Bei hohen Massenzahlen (m/e) traten folgende Peaks auf: 324 (**1b**), 306 (**1a**), 274 (**1b** — SCD_3), 259 (**1a** — SCH_3), 224 (**9b**), 212 (**9a**). Die Aussage dieses Massenspektrums ist eindeutig. Bei der gemeinsamen Pyrolyse von **1a** und **b** entstehen keine „gekreuzten Ethane“.

Tab. 5. Molekülpeaks der bei der gemeinsamen Pyrolyse von **1a** und **b** gebildeten Ethylene

m/e	Zuordnung	% der Gesamthöhe aller Ethylenmolekülpeaks; Zerfall von 1a/1b :	
		55.6% Umsatz	100% Umsatz
224	9b	32.6	24.8
221	$(\text{CD}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{SCD}_3)(\text{SCH}_3)$	12.0	17.1
218	$(\text{CH}_3\text{S})(\text{CD}_3\text{S})\text{C}=\text{C}(\text{SCD}_3)(\text{SCH}_3)$	8.0	16.3
215	$(\text{CH}_3\text{S})_2\text{C}=\text{C}(\text{SCH}_3)(\text{SCD}_3)$	13.1	18.0
212	9a	34.2	23.8

³⁵ D. T. McAllan, T. V. Cullum, R. A. Dean und F. A. Fidler, J. Am. Chem. Soc. **73**, 3627 (1951).

³⁶ E. J. Levy und W. A. Stahl, Anal. Chem. **33**, 707 (1961).

Das bei der Pyrolyse erhaltene Ethylengemisch zeigt im Massenspektrum (40 eV) die in Tab. 5 aufgeführten Molekülpeaks. Alle denkbaren, gekreuzten Ethylene haben sich gebildet. Beim gemeinsamen Erhitzen (111 min/129°C) von je 0.05 mmol **1a** und **b** gehen die Ethane vollständig in Ethylene über, das Ausmaß der CH₃/CD₃-Kreuzung ist jetzt, wie ebenfalls in Tab. 5 angegeben, höher.

(c₁) *Gemeinsame Thermolyse von 1a und 1c*: 0.471 g (1.54 mmol) **1a** und 0.568 g (1.46 mmol) **1c** wurden in einer Mikrodestillationsapparatur bei 10 Torr 60 min auf 120°C erhitzt. Die entstehenden Disulfide wurden überdestilliert und so von den Ethylenen getrennt. Das Gaschromatogramm (Säule OV 101, 145°C Säulentemp.) der Disulfide bestand aus drei Peaks, deren Flächen sich etwa wie 1:2:1 verhielten. Die zwei äußeren Peaks konnten durch Vergleich mit authent. Proben dem Dimethyldisulfid bzw. dem Diethyldisulfid zugeordnet werden. Den mittleren Peak ordnen wir dem gemischten Ethylmethyldisulfid zu. Der Rückstand der Destillation bestand aus einem Ethylengemisch, dessen Gaschromatogramm (Säule OV 101, Säulentemp. 250°C) 5 etwa gleich hohe Peaks zeigte. Die beiden äußeren Peaks (1 und 5) konnten mit Hilfe von authent. Material den Ethylenen **9a** bzw. **c** zugeordnet werden. Durch GC/MS-Kopplung konnte von jeder der 5 Substanzen ein Massenspektrum (80 eV) aufgenommen werden. Die Molekülpeaks und ihre Zuordnung finden sich in Tab. 6. Danach ist ein statistisches Gemisch aller möglichen Ethylene entstanden.

Tab. 6. Molekülpeaks der bei der Pyrolyse von **1a** und **c** gebildeten Ethylene

Substanz Nr.	Molekülpeak	zugeordnete Struktur
1	212	9a
2	226	(CH ₃ S) ₂ C = C(SCH ₃)(SC ₂ H ₅)
3	240	(CH ₃ S) ₂ C = C(SC ₂ H ₅) ₂ und/oder (C ₂ H ₅ S)(CH ₃ S)C = C(SCH ₃)(SC ₂ H ₅)
4	254	(C ₂ H ₅ S) ₂ C = C(SC ₂ H ₅)(SCH ₃)
5	268	9c

(c₂) *Gemeinsames Erhitzen von 1c mit 9a*: Ein 1:1-Gemisch von je 0.5 mmol **1c** und **9a** wurde 120 min unter Argon auf 130°C gehalten. Die GC-Analyse (Säule OV 101, Säulentemp. 250°C) zeigte, daß wieder ein nahezu statistisches Gemisch aller Ethylene und Disulfide entstanden war. Um sicherzustellen, daß zwischen den einmal gebildeten Endprodukten der Pyrolyse (**9** und Disulfid) keine Kreuzung mehr stattfindet, wurden folgende Versuche durchgeführt:

1. Je etwa 0.5 mmol **9a** und **c** wurden 60 min auf 120°C erhitzt. Das Gaschromatogramm (OV 101, Säulentemp. 250°C) zeigte nur die beiden Peaks von **9a** und **c**.

2. Je etwa 0.5 mmol **9a** und **c** wurden mit überschüssigem Diethyldisulfid 95 min auf 130°C erhitzt. Das Gaschromatogramm zeigte nur die Peaks von **9a** und **c** sowie den des Disulfids.

3. Eine Mischung von je 0.1 ml Dimethyldisulfid und Diethyldisulfid wurde 1 h auf 120°C erhitzt. Das Gaschromatogramm (Säule OV 101, Säulentemp. 145°C) zeigte nur die Peaks der ungekreuzten Disulfide.

(d) *Gemeinsame Pyrolyse von 1d und 1'd*: 56.8 mg markiertes **1'd** (s. o., enthält 85.4% doppelt markiertes Ethan) wurden mit 52.6 mg unmarkiertem **1d** gut vermischt und unter Argon ohne Lösungsmittel 1 h auf 94.7°C erhitzt, wobei laut NMR-Analyse quantitativer Zerfall eintrat. Die massenspektroskopische Untersuchung des Pyrolysats (80 eV) ergab ein Verhältnis von doppeltmarkiertem **9'd** (¹³C/¹³C) zu einfachmarkiertem (¹³C/¹²C) zu unmarkiertem **9d** (¹²C/¹²C) von 31.12:34.40:34.47. Bei vollständiger Kreuzung erwartet man 23.01:49.92:27.07, ohne

Kreuzung 44.34 : 7.27 : 48.39. Das Ausmaß der Kreuzung wurde nach Abb. 4 durch Interpolieren zu $63 \pm 5\%$ ermittelt.

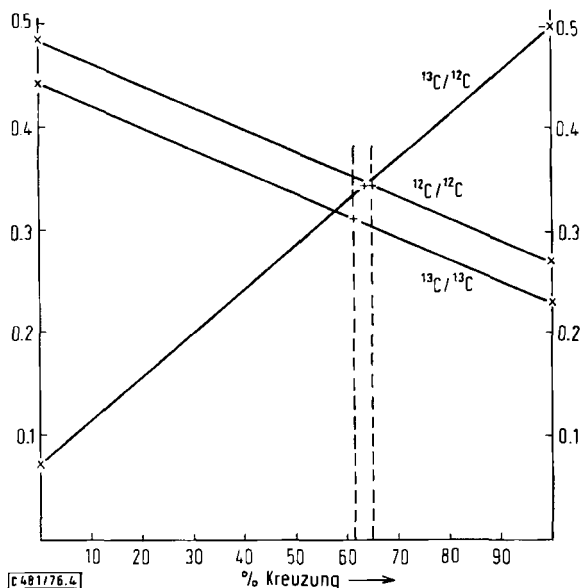


Abb. 4. Graphische Ermittlung des Ausmaßes der Kreuzung bei der Thermolyse von **1d** und **1'd**. Als Ordinate sind die Relationen an doppelt-, einfach- und unmarkiertem Ethan aufgetragen (links: keine Kreuzung, rechts: 100% Kreuzung)

6. *Einfluß von Kettenstartern und Inhibitoren auf den Zerfall von 1a*: Als Reaktionsgefäße dienten sorgfältig gereinigte (s. Abschnitt 11) NMR-Röhrchen. Die Testreaktionen wurden ohne Lösungsmittel unter Argon bei $115.0 \pm 0.2^\circ\text{C}$ durchgeführt. Die Pyrolysereaktion wurde durch Eintauchen der Teströhrchen in Eiswasser gestoppt. Als Analysemethoden diente wieder die NMR-Spektroskopie. Alle diese Tests wurden zur Kontrolle doppelt durchgeführt.

1a [mmol]	Zusatz [mmol]	Pyrolysedauer [min]	1a %
0.15	—	30	31.3
0.21	AIBN 0.03	30	5.3
0.12	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ 0.32	30	56.9
0.13	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH}$ 0.91	946	67.7
0.82	Cyclohepten 0.80	1104	52.5

7. *Messung der Zerfallsgeschwindigkeit des Ethans 1a*: Die Reaktion konnte $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch verfolgt werden, da die SCH_3 -Singulets der drei Komponenten im Pyrolysegemisch weit genug getrennt voneinander erscheinen, **1a** bei $\delta = 2.32$, **9a** bei 2.17 und Dimethyldisulfid bei 2.13 ppm (in Chlorbenzol). Dies erlaubt eine einwandfreie Integration auf der 100-Hz-Skala, die für jede Messung dreimal durchgeführt wurde. Reinigung der verwendeten NMR-Röhrchen

und des verwendeten Chlorbenzols s. Abschnitt 11. Der prozentuale Gehalt an noch vorhandenem **1a** wurde nach folgender Formel ermittelt:

$$\% \mathbf{1a} = \frac{h \cdot 100}{h'}$$

h = Integrationshöhe des Singulettts von **1a**

h' = Summe der Integrationshöhen aller SCH_3 -Singulettts (**1a**, **9a**, Dimethyldisulfid)

Für die Kinetik wurde sehr reines, zweimal aus Pentan umkristallisiertes Ethan **1a** eingesetzt, das ebenso wie das Chlorbenzol in ein mit Argon gespültes NMR-Röhrchen eingewogen wurde. Durchführung der Kinetik wie in Abschnitt 11.

Tab. 7. Zerfall von **1a** bei drei verschiedenen Konzentrationen $a_1 = 0.311$, $a_2 = 0.205$, $a_3 = 0.081$ mol/Liter, aber gleicher Pyrolysetemp. von $114.65 \pm 0.25^\circ\text{C}$

Zeit [min]	% 1a für			$k_1 [\text{s}^{-1}] \cdot 10^4$			$k_2 [\text{s}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ Liter}] \cdot 10^4$			$k [\text{s}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ Liter}^{1/2}] \cdot 10^4$		
	a_1	a_2	a_3	a_1	a_2	a_3	a_1	a_2	a_3	a_1	a_2	a_3
7	91.79	92.76	96.75	2.08	1.81	0.90	6.85	9.07	9.87	1.88	2.00	1.38
15	86.02	88.53	92.04	1.65	1.32	0.86	5.81	7.02	11.86	1.56	1.53	1.64
27	78.48	81.65	89.36	1.50	1.27	0.73	5.44	6.77	9.07	1.43	1.45	1.25
40	73.25	77.20	85.82	1.29	1.09	0.61	4.89	6.00	8.50	1.26	1.27	1.16
55	67.01	71.72	83.64	1.22	1.01	0.53	4.80	5.83	7.32	1.21	1.21	0.99
75	58.71	65.36	81.54	1.18	0.95	0.46	5.03	5.75	6.21	1.22	1.16	0.84
95	52.13	60.79	77.53	1.14	0.87	0.44	5.18	5.52	6.28	1.21	1.10	0.84
116	49.45	55.91	74.72	1.01	0.83	0.41	4.72	5.53	6.00	1.09	1.07	0.79
140	42.45	53.25	71.82	1.02	0.75	0.40	5.19	5.10	5.77	1.14	0.97	0.75
170	33.93	47.03	68.04	1.06	0.74	0.38	6.14	5.39	5.69	1.26	0.99	0.73
210	27.40	42.70	64.10	1.03	0.67	0.35	6.76	5.20	5.49	1.30	0.93	0.69
260	18.63	36.21	58.23	1.07	0.65	0.35	9.00	5.51	5.68	1.51	0.94	0.70
320	—	28.06	52.20	—	0.65	0.34	—	6.51	5.89	—	1.02	0.70

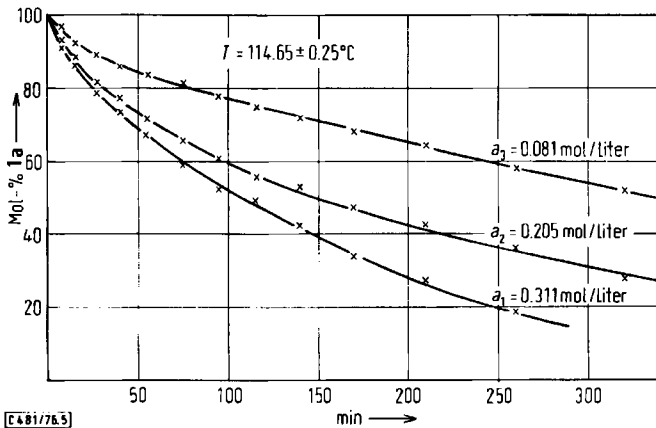
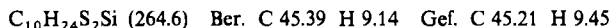


Abb. 5. Zeit-Umsatz-Kurven beim Zerfall von Hexakis(methylthio)ethan(**1a**)-Lösungen der Konzentrationen a_1 , a_2 und a_3

Die erhaltenen Meßwerte wurden in ein Zeitgesetz 1. Ordnung (k_1 in Tab. 7), ein Zeitgesetz 2. Ordnung (k_2 in Tab. 7) und in Gl. (6) eingesetzt, die ja die \sqrt{c} -Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit zeigt (Abschnitt D, k in Tab. 7). Wie Abb. 5 zeigt, ist eine Reaktion 1. Ordnung auszuschließen, da die Halbwertszeit nicht unabhängig von der Ausgangskonzentration ist.

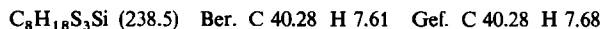
8. Präparative Pyrolysen des Ethans 2

Tieftemperaturzerfall von 2 zu 1,2-Bis(methylthio)-1,2-bis(trimethylsilyl)ethylen (10a) und Dimethyldisulfid bei 70°C: 0.90 g (2.5 mmol) **2** wurden unter Argon 12 h auf 70°C erwärmt. Dabei kondensierten im kühlen Teil des Kölbchens farblose Tröpfchen, die mit einer Pipette aufgenommen und durch Vergleich der IR- und NMR-Spektren mit denen einer authent. Probe als Dimethyldisulfid identifiziert wurden. Der ölige Rückstand wurde nach Abziehen des restlichen Dimethyldisulfids bei 10^{-2} Torr in 2 ml Methanol gelöst und 24 h bei -25°C aufbewahrt. Durch Absaugen des Niederschlages mit einer auf -25°C gekühlten Fritte wurden 0.45 g (68%) **10a** erhalten. Schmp. $38.6-39.0^\circ\text{C}$. — $^1\text{H-NMR}$ (Benzol): $\delta = 0.43$ (s, 18 H, Si(CH₃)₃), 1.88 ppm (s, 6 H, SCH₃). — IR (Film): 2980, 2960, 2920, 1405, 1310, 1250, 960, 850, 760, 680, 650 cm^{-1} . — MS (70 eV): $m/e = 264$ (M⁺, 26%), 249 (12), 217 (M⁺ - SCH₃, 22), 155 (24), 144 (M⁺ - SCH₃, - Si(CH₃)₃, 50), 129 (98), 105 (48), 73 (100), 59 (15).



Tris(methylthio)(trimethylsilyl)ethylen (10b) und Bis(methylthio)(trimethylsilyl)methan (11) durch Thermolyse von 2 bei 125°C: 1.0 g (2.8 mmol) **2** in 12 ml Chlorbenzol wurden unter Argon 30 min auf 125°C (Badtemp.) erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels bei 100 Torr/90°C wurde ein Rückstand von 0.68 g erhalten. Die GC/MS-Analyse (Säule SE 30, Säulentemp. 130°C) zeigte, daß dieses Rohprodukt etwa 5% **11** enthielt (MS-Vergleich mit authent. Probe, 80 eV); $m/e = 179$ (M⁺, 9%), 164 (M⁺ - CH₃, 98), 136 (37), 105 (51), 91 (20), 73 (Si(CH₃)₃, 100), 54 (41), 45 (28).

Chromatographie des Pyrolysats an 30 g Silicagel mit Pentan/Ether (20:1) lieferte 0.42 g (64%) **10b** als gelbliches Öl, das nach präp. GC (Säule OV 101, Säulentemp. 180°C) analysenrein war: Sdp. 85°C (Badtemp.)/ $5 \cdot 10^{-3}$ Torr. — $^1\text{H-NMR}$ (Chlorbenzol): $\delta = 0.35$ (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 2.06 (s, 3 H, SCH₃), 2.15 (s, 3 H, SCH₃), 2.21 ppm (s, 3 H, SCH₃). — IR (Film): 2960, 2910, 2895, 1460, 1415, 1305, 1250, 1240, 980, 925, 850, 835, 755, 685, 610 cm^{-1} . — MS (70 eV): $m/e = 238$ (M⁺, 33%), 223 (M⁺ - CH₃, 11), 191 (M⁺ - SCH₃, 16), 129 (17), 118 (M⁺ - SCH₃, - Si(CH₃)₃, 47), 105 (33), 73 (Si(CH₃)₃, 100), 59 (11), 45 (19).



Trimethyl(methylthio)silan aus 2: 2.8 g (7.8 mmol) **2** wurden in einer mit Argon gespülten Mikrodestillationsapparatur 30 min auf 130°C, dann bei 90 Torr 1 h auf 105°C erwärmt. Aus dem Destillat (0.86 g) wurde durch präp. GC (Säule OV 17, Säulentemp. 40°C) Trimethyl(methylthio)silan erhalten, das durch Vergleich der $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren mit einer authent. Probe³⁷⁾ identifiziert wurde. — $^1\text{H-NMR}$ (Chlorbenzol): $\delta = 0.18$ (s, 9 H, Si(CH₃)₃), 1.77 ppm (s, 3 H, SCH₃). — MS (80 eV): $m/e = 120$ (M⁺, 35%), 105 (M⁺ - CH₃, 92), 77 (50), 75 (15), 73 (Si(CH₃)₃, 56), 59 (100), 45 (17), 43 (20).

9. Kreuzungsversuche mit ^{13}C -markiertem 2'

a) Bei 125°C: 21.1 mg (0.059 mmol) **2** und 17.5 mg (0.049 mmol) **2'** wurden unter Argon in 0.5 ml Chlorbenzol 30 min auf 125°C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer (50°C Badtemp.) wurden die Ethylene **10a** und **b** aus dem Rückstand durch GC/MS-Kopplung (Säule OV 17, Säulentemp. 50–250°C) abgetrennt und ihre Massenspektren auf-

³⁷⁾ D. A. Evans, K. G. Grimm und L. K. Truesdale, J. Am. Chem. Soc. **97**, 3229 (1975).

genommen (80 eV). Die Peaks $m/e = 191, 192$ und $193^{38)}$ im Spektrum von **10b** verhielten sich wie 100:80:92 (unmarkiertes **10b** 100:27.6:21.4). Daraus ergibt sich für das aus dem Kreuzungsversuch erhaltene **10b** ein Verhältnis an doppelt-, einfach- und unmarkiertem **10b** von 69.5:59.0:100.0. Für den Fall völliger Kreuzung errechnet man 33.9:100.0:74.0, für den keiner Kreuzung 65.2:15.9:100.0. Unter Verwendung dieser Daten ergab die graphische Interpolation (s. o., vgl. Abb. 4) eine Kreuzung von $45 \pm 5\%$. Das analog errechnete Ausmaß der Kreuzung im Ethylen **10a** stimmte innerhalb der Fehlergrenzen mit diesem Wert überein.

b) Bei 70°C : 19.0 mg (0.053 mmol) **2** und 18.8 mg (0.052 mmol) **2'** wurden in 0.6 ml Chlorbenzol 3 h auf 70°C erwärmt und das Pyrolysat wie unter a) aufgearbeitet. Die Peaks $m/e = 144, 145$ und 146 im Ethylen **10a** verhielten sich wie 100:30.7:86.1. Aus den Verhältnissen von 100:14.2:9.3 im unmarkiertem **10a** und von 0:20.0:100.0 im markierten **10a** ergab sich für das aus dem Kreuzungsversuch erhaltene **10a** für den Fall keiner Kreuzung das Verhältnis 100:29.5:85.8. Damit war nachgewiesen, daß bei 70°C keine Kreuzung erfolgt.

10. Herstellung von **10a** durch Umsetzung von **2** mit Ethanthiol/Di-tert-butyl-diperoxyoxalat: 56 mg (0.156 mmol) **2** und 47 mg (0.76 mmol) Ethanthiol wurden in 0.5 ml Benzol mit 0.2 ml (0.15 mmol) einer benzolischen Lösung von Di-tert-butyl-diperoxyoxalat versetzt. Der Verlauf der Reaktion wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 10 min waren 40%, nach 10 h 60% des Ethans **2** zerfallen. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei Raumtemp. im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand auf einer SiO_2 -Dünnschichtplatte mit Pentan chromatographiert. Neben dem Ethan **2** wurde nur noch eine weitere Substanz isoliert, die anhand ihres $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektrums als **10a** (15 mg, 36%) identifiziert wurde.

11. Messung der Zerfallsgeschwindigkeit des Ethans **2** mit und ohne Inhibitoren: Die bei kinetischen Messungen verwendeten NMR-Röhrchen wurden mit konz. Salpetersäure gereinigt, 12 h mit dest. Wasser ausgekocht, nach Spülen mit Aceton bei 130°C getrocknet und über P_2O_5 aufbewahrt. Das Chlorbenzol wurde wie oben beschrieben gereinigt. Das Ethan **2** wurde vor jeder Meßreihe aus Pentan umkristallisiert. Nur unter diesen Bedingungen waren die Reaktionsgeschwindigkeit und die Produktverteilung der Zerfallsreaktion reproduzierbar. **2** und das Lösungsmittel wurden mit einer Analysenwaage in ein mehrere min mit Argon gespültes NMR-Röhrchen eingewogen. Nach nochmaligem Spülen mit Argon wurde das Röhrchen mit einer PVC-Kappe und Parafilm luftdicht verschlossen und in einem LAUDA-Ultrathermostaten (Temperaturkonstanz $\pm 0.2^\circ\text{C}$) erwärmt. Zu den Messungen wurde das Röhrchen mit Wasser auf Raumtemp. abgekühlt. Die Abnahme von **2** wurde NMR-spektroskopisch verfolgt. Der prozentuale Gehalt an noch vorhandenem **2** wurde nach der folgenden Formel berechnet:

$$\% \mathbf{2} = \frac{h \cdot 100}{h'} \quad \begin{array}{l} h = \text{Integrationshöhe des Si(CH}_3)_3\text{-Singulettts von } \mathbf{2} \\ h' = \text{Summe der Integrationshöhen aller Si(CH}_3)_3\text{-Singulettts} \end{array}$$

Der Abstand zwischen dem $\text{Si(CH}_3)_3$ -Signal von **2** und dem nächsten Peak beträgt 0.14 ppm und erlaubt somit eine zuverlässige Integration. Diese wurde dreimal durchgeführt. Die maximale Abweichung des Gehalts an **2** vom Mittelwert betrug 1%. Die Auswertung der NMR-Daten ist für die Meßreihe 6 (Tab. 9) in Tab. 8 dargestellt.

Aus den t/lgc -Wertepaaren wurden mit Hilfe des Programms KORKOF (Methode der kleinsten Fehlerquadrate) am Hochschulrechenzentrum der Univ. Gießen die Geschwindigkeitskonstanten erhalten, aus deren Temperaturabhängigkeit die Aktivierungsparameter. Die Korrelations-

³⁸⁾ Da die Molekülpeaks der Ethylene **10a** und **b** nur schlecht aufgelöst waren, wurden die Massenspektren jeweils an den am besten aufgelösten und eindeutig interpretierbaren Peaks ausgewertet.

Koeffizienten waren in allen Fällen ≥ 0.999 . In Tab. 9 sind die Meßreihen mit den berechneten Geschwindigkeitskonstanten zusammengefaßt.

Tab. 8. Ermittlung der $\lg c/t$ -Wertepaare aus den NMR-Daten des Zerfalls von 2

t [min]	h [mm]	h' [mm]	$c \cdot 10^2$ [mol/Liter]	$-\lg c$
0	105.0	105.0	21.20	0.6737
4	105.0	118.0	18.87	0.7242
9	97.5	123.6	16.73	0.7765
14	84.7	123.0	14.59	0.8359
19	75.9	122.3	13.17	0.8804
24	71.2	128.2	11.76	0.9296
30	57.5	119.3	10.22	0.9905
36	49.3	119.2	8.78	1.0565
42	43.0	122.2	7.46	1.1273
48	35.3	113.8	6.57	1.1824
55	32.5	121.2	5.68	1.2457
62	26.0	113.8	4.90	1.3098
72	19.7	110.7	3.77	1.4237

Tab. 9. Meßreihen des Zerfalls von 2 bei verschiedenen Temperaturen mit und ohne Inhibitor in Chlorbenzol (pBC = *p*-Benzochinon, NIDI = *p*-Nitrosodimethylanilin)

Nr.	Konz. von 2 [mol/Liter]	Inhibitor [mol/Liter]	Temp. [°C]	Geschwindigkeits- konstante
1	0.235	—	70.6	$(1.7 \pm 0.2) \text{ s}^{-1} \text{ mol}^{-1/2} \text{ Liter}^{1/2}$
2	0.220	NIDI 0.620	63.3	$(8.2 \pm 0.1) \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
3	0.185	NIDI 0.492	72.1	$(2.58 \pm 0.04) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
4	0.207	NIDI 0.464	80.6	$(7.8 \pm 0.2) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
5	0.158	pBC 0.40	80.6	$(8.5 \pm 0.2) \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$
6	0.213	NIDI 0.468	95.3	$(3.96 \pm 0.04) \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$
7	0.0866	NIDI 0.197	105.5	$(1.17 \pm 0.03) \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$

Thermolyse von 2 in Gegenwart von 9,10-Dihydroanthracen (DHA): Etwa 30 mg 2, die in Tab. 3 angegebene Menge DHA und 10–15 mg Naphthalin wurden in Chlorbenzol bis zum völligen Zerfall von 2 erhitzt. Aus dem Gaschromatogramm (Säule OV 101, Säulentemp. 200 °C) des Pyrolysats wurde das Flächenverhältnis der Peaks des Methans 11 und Naphthalins berechnet, das anhand einer Eichkurve die Menge des aus 2 gebildeten 11 ergab.

[481/76]