

Kinetische Analyse des Zerfalls von Tris(arylthio)methylithium-Verbindungen

Beweis für das Vorliegen von freiem Bis(phenylthio)carben in Tetrahydrofuran-Lösung^{1,2)}

Manfred Nitsche^{*)}, Dieter Seebach^{**)*)} und Albert K. Beck^{**)*)}

Institut für Organische Chemie, Fachbereich 14 Chemie der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen^{*)}, und

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich, Universitätstr. 16, ETH-Zentrum, CH-8092 Zürich^{**)*)}

Eingegangen am 2. Februar 1978

Der Zerfall von Tris(phenylthio)methylithium-Verbindungen **1** läuft über ein vorgelagertes Carbenoid-Carben-Gleichgewicht [Gl. (1), (3)] und anschließende Kombination des Carbenoids mit dem Carben [Gl. (2), (4)] nach Schema 1 ab. Dies wird durch kinetische Messungen bewiesen, welche – unabhängig vom Lösungsmittel, von komplexierenden Zusätzen, von Substituenten am Benzolring (Hammett-Auftragung, s. Abb. 2) und von der Temperatur – dem Zeitgesetz der Gleichung (9) gehorchen. Abfangen des Thiophenolats aus dem Gleichgewicht mit Cyclohexenoxid [Weg (b) von Schema 1] unterdrückt die Rückreaktion k_2 und erlaubt die Bestimmung von k_1 . Das Carben **2** reagiert bei der Hydrolyse zu Phenyl-thioformiat (**6**), aus dessen Menge die Gleichgewichtskonstante $K = k_1/k_2$ ermittelt wird. Aus den Temperaturabhängigkeiten von $(k_1 \cdot k_3)/k_2$ [Gl. (9) und Tab. 3], von k_1 (Tab. 5) und von K [Gl. (7), Abb. 3 und Tab. 6] resultiert letztlich das Reaktionsdiagramm der Abb. 4.

Kinetic Analysis of the Decomposition of Derivatives of Tris(arylthio)methylithium.

Proof for the Existence of Free Bis(phenylthio)carbene in THF Solution^{1,2)}

The decomposition of tris(phenylthio)methylithium compounds **1** occurs through a pre-equilibrium between carbenoid and carbene [eq. (1), (3)] followed by combination of the two species [eq. (2), (4) and scheme 1]. This is proved by kinetic measurements which obey the time/concentration law (9), independent of solvent, complexing additives, substitution on the benzene ring (Hammett plot, see figure 2), and temperature. Trapping of LiSC_6H_5 from the equilibrium with cyclohexene oxide is efficient enough to render the disappearance of **1** first order [route (b) of scheme 1], allowing determination of k_1 . Carbene **2** upon quenching with water is hydrolyzed to phenyl thioformate (**6**) from the amount of which the equilibrium constant $K = k_1/k_2$ can be calculated. The temperature dependance of $(k_1 \cdot k_3)/k_2$ [eq. (9), and table 3], of k_1 (table 5), and of K [eq. (7), figure 3, table 6] furnishes the reaction diagram of figure 4.

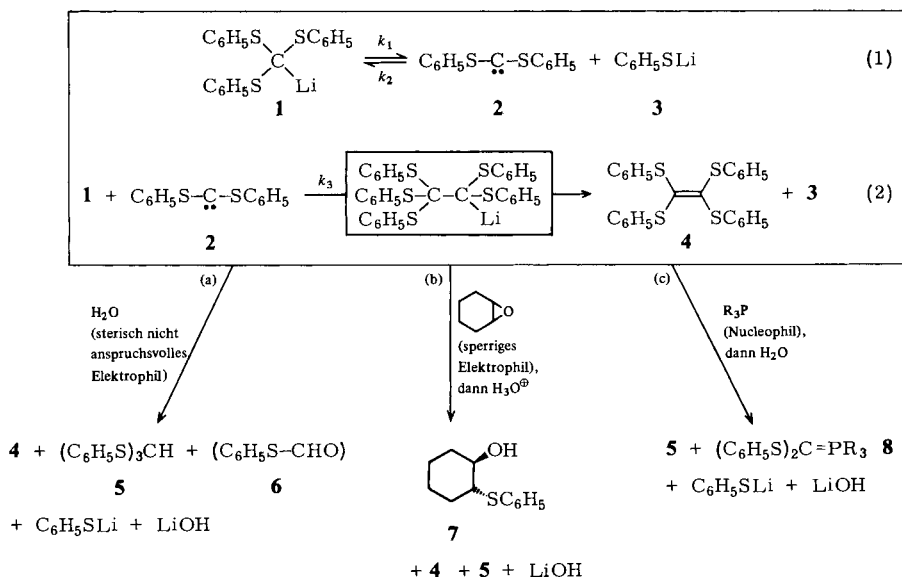
¹⁾ Diese Arbeit beschreibt die wichtigsten Ergebnisse der Dissertation von M. Nitsche, Univ. Gießen 1977.

²⁾ Teilweise vorläufig mitgeteilt: D. Seebach und A. K. Beck, J. Am. Chem. Soc. **91**, 1540 (1969).

Nach zahlreichen Kontroversen in der Vergangenheit gilt heute das Auftreten von freien Carbenen beim Zerfall von Carbenoiden in aprotischen Medien als gesichert³⁾. Beweise dafür sind vor allem Ergebnisse von Konkurrenzversuchen mit verschiedenen Olefinen um – auf verschiedenen Wegen erzeugtes – Carben, sowie die Beobachtung von Carbenoid/Carben-Gleichgewichtsverschiebungen durch zugesetzte Nucleophile³⁾. Eine vollständige kinetische Analyse eines Carbenoid-Zerfalls liegt bisher nicht vor. Wir beschreiben im folgenden die kinetische Untersuchung des carbenoiden Zerfalls von Tris(arylthio)methylithium-Verbindungen.

A) Präparative Befunde, Herstellung der Ausgangsprodukte und Analytik für die kinetischen Messungen

Die Reaktionen der unsubstituierten Verbindung $(C_6H_5S)_3CLi$ in Tetrahydrofuran (THF) mit Elektrophilen und Nucleophilen haben wir vor einigen Jahren mitgeteilt⁴⁾. Die damaligen präparativen Befunde waren am besten mit der Annahme eines Gleichgewichtes (1) (s. Schema 1) zu erklären, dessen drei Komponenten abgefangen werden können. Um zu beweisen, daß es sich nicht um reagenzinduzierte Effekte handelte, sondern daß tatsächlich „kinetisch freies“ Carben 2 in Lösung vorliegt, mußten umfangreiche Messungen vorgenommen werden.



Schema 1. Umsetzung von Tris(phenylthio)methylithium (1)-Zerfallslösungen mit Elektrophilen und Nucleophilen

In Abwesenheit eines elektrophilen oder nucleophilen Zusatzes waren als einzige Produkte (>98%) des Zerfalls des Carbenoids 1 das Ethylen 4 und Thiophenolat 3 nach-

³⁾ W. Kirmse, Carbene Chemistry, Second Edition, Academic Press, New York 1971, und dort zit. Literatur.

⁴⁾ D. Seebach, Chem. Ber. **105**, 487 (1972).

weisbar (s. Schema 1). Das Ethylen sollte sich dabei nach Gleichung (2) des Schemas über ein Pentakis(phenylthio)ethylithium als Zwischenprodukt (oder Übergangszustand?) aus Carbenoid **1** und Carben **2** bilden. Eine genauere gaschromatographische Produktanalyse hat inzwischen ergeben, daß die Hydrolyse außerdem geringe Mengen (< 2%, s. u.) Phenyl-thioformiat (**6**) liefert, also das Hydrolyseprodukt des Carbens **2** (die Entstehung dieser Verbindung durch Hydrolyse von **5** während der Aufarbeitung wurde durch Kontrollversuche ausgeschlossen). Die genaue Menge an Formiat **6** und damit die Konzentration des Carbens **2** im Zerfallsgemisch in Abhängigkeit von Temperatur und Anfangskonzentration von **1** konnte durch Hydrolyse des Gemisches [Reaktionspfeil (a) in Schema 1], Zugabe einer eingewogenen Menge Anisol als Standard und gaschromatographische Bestimmung des Molverhältnisses von Standard zu **6** ermittelt werden.

Die Abnahme von **1** mit der Zeit wurde unter Vernachlässigung des Carbenfolgeproduktes **6** (< 1% oberhalb von +10°C) folgendermaßen bestimmt: Das Zerfallsgemisch (THF-Lösung) wurde in Wasser gegossen, wobei sich nach (a) aus dem Carbenoid Lithiumhydroxid bildet, während das vorhandene Lithiumthiophenolat auch in Wasser als solches vorliegt; acidimetrische Titration liefert das Verhältnis der beiden Basen und damit von **1** und **3**.

Wie wir früher⁴⁾ qualitativ feststellten, wird die Zerfallsgeschwindigkeit von **1** und die Bildungsgeschwindigkeit von **4** durch Zugabe von Cyclohexenoxid beschleunigt. In diesem Fall enthält ein Hydrolysegemisch [nach (b) von Schema 1] neben unumgesetztem Cyclohexenoxid, Ethylen **4**, Methan **5** und *trans*-2-(Phenylthio)-1-cyclohexanol (**7**) nur Lithiumhydroxid als Base⁵⁾. Da hierdurch Edukt und Produkt acidimetrisch ununterscheidbar werden, verfolgten wir in diesem Fall die Abnahme von **1** bei den kinetischen Messungen dadurch, daß wir **1** in Gegenwart einer äquimolaren Menge Triphenylmethan einsetzten und nach der Hydrolyse das Verhältnis von Tris(phenylthio)methan (= unumgesetztes **1**) zu Triphenylmethan NMR-spektroskopisch bestimmten⁶⁾.

Phosphine fangen das Carben **2** nach (c) in Schema 1 zu den Phosphoranen **8** ab. Hydrolyselösungen lassen sich wieder acidimetrisch titrieren, wobei nach dem Lithiumhydroxid in einem gemeinsamen Umschlagspunkt bei pH ≈ 5 Lithiumthiophenolat und das Ylid erfaßt werden, die ja in äquimolaren Mengen vorliegen. Damit stehen analytische Verfahren zur Verfolgung des reinen Zerfalls von **1** sowie der Abfangreaktionen mit dem Elektrophil Cyclohexenoxid und den Phosphinen als Nucleophilen zur Verfügung (s. Schema 1).

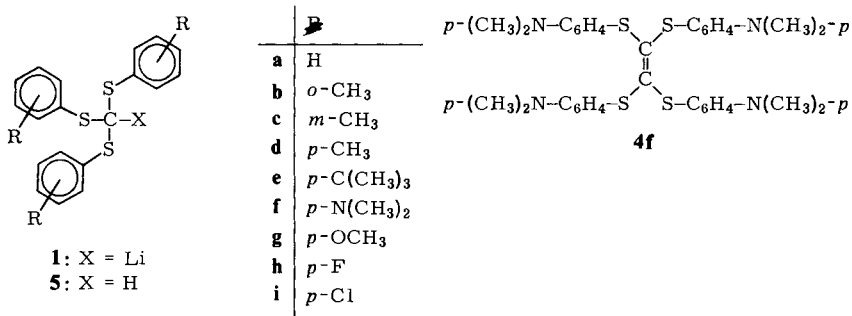
Da wir auch die Substituentenabhängigkeit des carbenoiden Zerfalls untersuchen wollten, stellten wir eine Reihe von *ortho*-, *meta*- und *para*-substituierten Orthotrithioameisensäure-triarylestern vom Typ **5** her. Außer dem *p*-Dimethylamino-Derivat **5f** waren alle Verbindungen bereits beschrieben⁷⁾; wir verbesserten jedoch die Ausbeuten der Herstellung aus Orthoameisensäure-trimethylester und Thiophenolen beträchtlich durch

⁵⁾ In einem Kontrollversuch stellten wir fest, daß bei -10°C ein Äquivalent Cyclohexenoxid (Konzentration 0.22 M) in THF 0.01 Äquivalente Lithiumthiophenolat (0.002 M) innerhalb von 10 min zu über 98% abfängt.

⁶⁾ pK_s von $(C_6H_5S)_3CH$ 22.8, von $(C_6H_5)_3CH$ 30.6 auf der Bordwell-Skala: F. G. Bordwell, J. E. Bares, J. E. Bartness, G. E. Drucker, J. Gerold, G. J. McCollum, M. van Der Puy, N. R. Vanier und W. S. Mattens, J. Org. Chem. **42**, 326 (1977).

⁷⁾ D. Seebach, K. H. Geiss, A. K. Beck, B. Graf und H. Daum, Chem. Ber. **105**, 3280 (1972).

Verwendung von BF_3 -Etherat als Katalysator. Auch die zugehörigen Produkte **4** des carbenoiden Zerfalls waren in allen Fällen (außer **4f**) schon bekannt⁷⁾. Die Verbindungen **5** wurden mit *n*-Butyllithium bei -78°C in THF in die Carbenoide **1a**–**i** übergeführt; ihr Zerfall nach (a) (Schema 1) wurde, wie oben für die unsubstituierte Verbindung angegeben, verfolgt. Wiederum bildete das Dimethylaminoderivat **1f** eine Ausnahme: Seine α -eliminative Dimerisierung zu **4f** wurde NMR-spektroskopisch nach Zugabe äquivalenter Mengen Triphenylmethan vermessen [Integration der R_3CH -Signale; vgl. oben für Zersetzung des unsubstituierten **1a** nach (b) von Schema 1].



B) Kinetik des Zerfalls von Tris(phenylthio)methylithium; Abhängigkeit von Konzentration, Lösungsmittel, Zusätzen und Temperatur

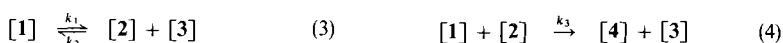
Die qualitative Untersuchung des Zerfalls des unsubstituierten Carbenoids **1a**⁴⁾ hatte gezeigt, daß die Halbwertszeit bei Raumtemperatur mehrere Tage beträgt. Erst bei 40°C ließ sich die Geschwindigkeit bequem messen. Hierzu wurde ein Kolben mit der **1a**-Lösung von -78°C in ein auf $40.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ thermostatisiertes Bad getaucht. Nach einigen Minuten zur Temperaturäquilibration wurde die erste Probe aus der gerührten Lösung entnommen, in Wasser gespritzt und wie oben angegeben acidimetrisch titriert.

Tab. 1. Abnahme von **1a** bei 0.108 M Anfangskonzentration [I_{00}]; Lösungsmittel THF/5% Hexan; Temperatur $+40.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$; $(k_1 \cdot k_3)/k_2$ nach Gleichung (9)

Zeit [min]	unumgesetztes 1a [%]	$(k_1 \cdot k_3)/k_2 \cdot 10^5$ [s^{-1}]
0	79.8	
32	68.0	2.99
48	62.9	3.44
97	54.3	3.49
167	48.8	3.04
209	45.5	3.05
256	42.7	3.01
326	38.6	3.13
490	33.2	3.00
630	29.3	3.05
1231	21.7	2.79
1530	19.7	2.64
2677	14.6	2.43

Reaktions- und Titrationsgefäß sowie geeichte Spritzen zur Probeentnahme wurden stets unter Argonüberdruck gehalten. Das Volumen der Lösung bei der Meßtemperatur wurde durch Blindversuche ermittelt. Eine so erhaltene Meßreihe ist in Tab. 1 wiedergegeben.

Die angegebenen Werte sind in Parallelversuchen innerhalb von 2–4% reproduzierbar. Man sieht sofort, daß es sich nicht um eine Reaktion erster Ordnung handelt: Die erste Halbwertszeit beträgt etwa 150 min, die zweite über 1000 min. Wenn man annimmt, daß die Rückreaktion des Gleichgewichts (3) viel schneller abläuft als die Folge-reaktion (4) ($k_3 \ll k_2$), d. h. daß k_3 geschwindigkeitsbestimmend ist, ergibt sich die Abnahme des Carbenoids nach Gleichung (5).



$$-\frac{d[1]}{dt} = k_3 \cdot [1] \cdot [2] \quad (5) \quad [1_{00}] = [1] + [3] \quad (6)$$

$$K = \frac{k_1}{k_2} = \frac{[2] \cdot [3]}{[1]} \quad (7) \quad -\frac{d[1]}{dt} = \frac{k_1 \cdot k_3 \cdot [1]^2}{k_2 \cdot [1_{00} - 1]} \quad (8)$$

$$[1_{00}] \left(\frac{1}{[1]} - \frac{1}{[1_0]} \right) - \ln \frac{[1_0]}{[1]} = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot t \quad (9)$$

$$[1_{00}] \cdot k_p 2 = \frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} + k_p 1 \quad (10)$$

Setzt man die Stöchiometrie (6), in der $[1_{00}]$ der zur Erzeugung von 1 eingesetzten Menge n-Butyllithium entspricht, und die Gleichgewichtskonstante (7) in (5) ein, so resultiert die Differentialgleichung (8). Integration zwischen den Grenzen $[1_0]$ (Konzentration bei der ersten Probenahme) und $[1]$ liefert das Zeitgesetz (9). Einsetzen der Meß-

Tab. 2. Rechnerisch [Gl. (9)] und zeichnerisch [Abb. 1 (rechts) und Gl. (10)] ermittelte $(k_1 \cdot k_3)/k_2$ -Werte und Steigungen der nach Gl. (10) aufgetragenen Geraden [vgl. Abb. 1 (rechts)] für verschiedene Anfangskonzentrationen $[1_{00}]$

Nr.	$[1_{00}]$ [mol/l]	Hexan- gehalt im Medium [%]	$\frac{k_1 \cdot k_3}{k_2} \cdot 10^5$ [s ⁻¹]		Steigung in Abb. 1 (rechts) [Gl. (10)]
			Rechnerisch [Gl. (9)]	Zeich- nerisch*)	
1	0.26	12	2.4	2.0	1.03
2	0.18	8	2.6	2.6	1.03
3	0.16	14	3.1	3.1	1.05
4	0.15	7	2.4	2.3	1.10
5	0.108	5	3.0	2.7	1.10
6	0.058	5	4.4	3.5	1.17
7	0.019	1	nicht erfüllt	2.5	1.32
8	0.024 (+0.161 LiClO ₄)	1	2.6	1.8	1.09
9	0.109	5	2.7	2.8	1.07
	$([1_0] = 0.057,$ $[3_0] = 0.051)$				

*) Ordinatenabschnitt, Abb. 1 rechts, Gl. (10).

werte in Gleichung (9) ergibt eine befriedigende Konstanz für $(k_1 \cdot k_3)/k_2$ (siehe Tab. 1, 3. Spalte).

Auffallend an Gleichung (9) ist, daß der Zerfall von **1** wie eine Reaktion 1. Ordnung konzentrationsunabhängig sein sollte, oder daß Auftragung des Produktes aus Anfangskonzentration und der Konstanten pseudo-zweiter Ordnung (k_p 2) gegen die Konstante pseudo-erster Ordnung (k_p 1) eine Gerade mit dem Ordinatenabschnitt $(k_1 \cdot k_3)/k_2$ ergeben sollte [s. Gleichung (10)]. Bei verschiedenen Anfangskonzentrationen ($[1_{00}] = 0.26 - 0.02 \text{ M}$) beobachtet man tatsächlich eine gleichbleibende Geschwindigkeit des Zerfalls mit der Abnahme von $[1_{00}]$ (siehe Abb. 1 und Tab. 2, Nr. 1 - 7).

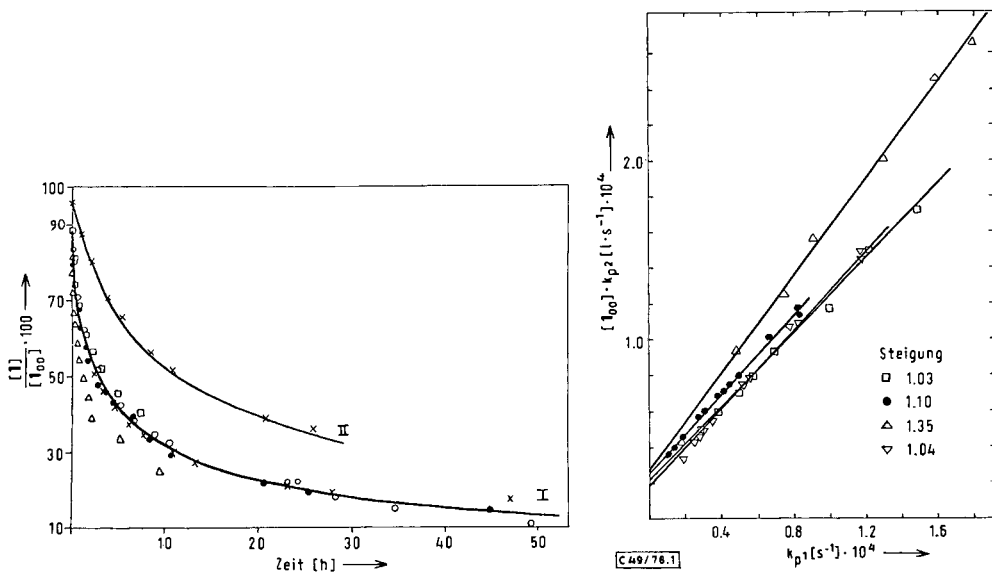


Abb. 1. Links: Zerfall von **1a** bei Anfangskonzentrationen $[1_{00}] = 0.26$ (\square), 0.18 (\circ), 0.108 (\bullet), 0.019 (\triangle) und $[1_{00}] = 0.057/[3_0] = 0.051$ (\times) mol/l. Die Kreuze (\times) in Kurve 1 erhält man, indem die Summe $(0.057 + 0.051) = 0.108$ gleich $[1_{00}]$ gesetzt wird, so als ob es sich um einen Ansatz handelte, der nur noch $(57/108) \cdot 100 = 52.8\%$ des ursprünglich eingesetzten **1** enthält.

Rechts: Auftragung der Produkte $[1_{00}] \cdot k_{p2}$ gegen k_{p1} nach Gleichung (10) für $[1_{00}] = 0.26$ (\square), 0.108 (\bullet) und 0.019 (\triangle) mol/l sowie für $[1_{00}] = 0.024$ mol/l in Gegenwart von 0.161 mol/l LiClO_4 (∇)

Wie der Versuch 8 in Tab. 2 zeigt, wird die bei sehr geringer Konzentration beobachtete Beschleunigung durch Zugabe von LiClO_4 kompensiert. Die Abnahme von **1a** brems sich durch das das Gleichgewicht (3) beeinflussende, während der Reaktion gebildete LiSC_6H_5 selbst immer mehr ab. Um sicherzustellen, daß während des Fortschreitens keine sich an der Reaktion beteiligende Spezies außer **1**, **2** und **3** gebildet wird, stellten wir eine „künstliche“ halb abreagierte Mischung aus **1** und **3** her. Aus Kurve II in Abb. 1 (links) und Versuch Nr. 9 in Tab. 2 (vgl. Nr. 6) geht hervor, daß auch dieser Ansatz Gleichung (9) gehorcht. Die Messungen sind also mit einem Gleichgewicht (3), gefolgt von einer geschwindigkeitsbestimmenden Reaktion (4) vereinbar. Hierbei muß man allerdings bedenken, daß Organolithiumverbindungen in verschiedenen Formen in

Lösung vorliegen können: Als hexamere, tetramere und dimere Assoziat- oder Aggregate, als kovalente Monomere, als innere oder äußere Ionenpaare, als freie solvatisierte Ionen und in Form dimerer Autokomplexsalze⁸⁻¹⁰). Diese Formen stehen miteinander im Gleichgewicht, und jedes dieser Gleichgewichte könnte bei unserer Kinetik „mischen“. Wir haben daher den Zerfall von **1** in verschiedenen Lösungsmitteln und in Gegenwart von komplexierenden, obige Gleichgewichte bekanntermaßen beeinflussenden Zusätzen vermessen: Außer in THF, in THF-haltigem Benzol und Diethylether, in Ethylenglycol-dimethylether (Glyme) sowie in THF in Gegenwart äquivalenter Mengen Tetramethylethylendiamin (TMEDA), Benzo-15-krone-5 und Dicyclohexyl-18-krone-6. In allen Fällen ergaben die gemessenen Werte beim Einsetzen in Gleichung (9) zufriedenstellende Konstanz für $(k_1 \cdot k_3)/k_2$. Die Werte sind mit den Meßtemperaturen in Tab. 3 zusammengestellt. Wie man sieht, ist der Wert von $(k_1 \cdot k_3)/k_2$, d. h. die Geschwindigkeit, stark vom Medium abhängig. Um sie vergleichen zu können, wurde für THF, Ether und Glyme ihre Temperaturabhängigkeit gemessen (s. Tab. 3). Am schnellsten ist der Zerfall in THF-haltigem Benzol, dann folgt THF-haltiger Ether, TMEDA-Zusatz in THF be-

Tab. 3. Zusammengesetzte Geschwindigkeitskonstanten $(k_1 \cdot k_3)/k_2$ nach Gleichung (9) für den Zerfall von **1a** (Anfangskonzentration $[I_{00}] = 0.10 - 0.11 \text{ mol/l}$) in verschiedenen Medien

Medium	Temp. [°C]	$(k_1 \cdot k_3)/k_2$ [s ⁻¹]	$k_{\text{rel.}}$ (bez. auf THF bei 50°C)
93% THF/7% Hexan	40.0	$3.0 \cdot 10^{-5}$	1
	35.0	$1.6 \cdot 10^{-5}$	
	30.0	$6.4 \cdot 10^{-6}$	
	23.0	$2.1 \cdot 10^{-6}$	
63% Benzol/30% THF/7% Hexan	15.1	$(2 \cdot 10^{-3})^a)$	310 ^{b)}
63% Diethylether/30% THF/ 7% Hexan	29.8	$2.9 \cdot 10^{-4}$	40
	25.4	$1.5 \cdot 10^{-4}$	
	19.8	$5.9 \cdot 10^{-5}$	
93% Glyme/7% Hexan	64.2 ^{c)}	$1.7 \cdot 10^{-4}$	0.1
	60.0 ^{c)}	$9.9 \cdot 10^{-5}$	
	55.9 ^{c)}	$4.0 \cdot 10^{-5}$	
93% THF/7% Hexan/1 Äquivalent TMEDA ^{d)} pro mol 1a	30.0	$1.2 \cdot 10^{-5}$	2 ^{e)}
93% THF/7% Hexan/1 Äquivalent Benzo-15-krone-5 pro mol 1a	50.0 ^{c)}	$5.1 \cdot 10^{-6}$	0.04
93% THF/7% Hexan/1 Äquivalent Dicyclohexyl-18-krone-6 pro mol 1a	50.0 ^{c)}	$5.0 \cdot 10^{-6}$	0.04

^{a)} Nur aus 2 Meßpunkten abgeschätzt, da die Meßlösung nach kurzer Zeit inhomogen wird, bei höheren Temperaturen wird die Geschwindigkeit für eine Messung zu groß.

^{b)} Vergleich bei 15°C.

^{c)} Um Lösungsmittelverluste bei diesen hohen Temperaturen zu vermeiden, wurde nicht nur unter Argonüberdruck, sondern auch unter Verwendung eines Rückflußkühlers gearbeitet.

^{d)} Bei der acidimetrischen Titration traten hier 3 Umschlagspunkte auf: pH = 10.3: LiOH, pH = 5.8: LiSC₆H₅ und 1. Protonierung von TMEDA, pH = 3.1: 2. Protonierung von TMEDA.

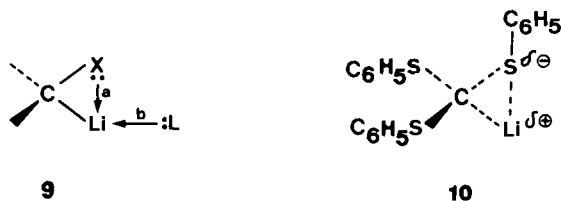
^{e)} Vergleich bei 30°C.

⁸⁾ H. F. Ebel, Fortschr. Chem. Forsch. **12**, 387 (1969).

⁹⁾ Houben-Weyl-Müller, Methoden der Organischen Chemie, Bd. XIII/1, S. 3–725, G. Thieme, Stuttgart 1970.

¹⁰⁾ M. Schlosser, Polare Organometalle, Springer, Berlin 1973.

schleunigt die Reaktion um den Faktor 2, während Glyme und noch stärker die Kronenether sie verlangsamen. Obwohl die komplexe Reaktion, Gleichung (3) und (4), an verschiedenen Stellen vom Lösungsmittel beeinflusst werden kann, ist es naheliegend, die beobachteten Effekte darauf zurückzuführen, daß gute, „externe Komplexierung“ (b in 9) die für die α -Eliminierung (Übergangszustand 10) und andere Reaktionen des Carbenoids wichtige intramolekulare LiX-Wechselwirkung (a in 9) erniedrigt.



Diese Erklärung wurde von Köbrich¹¹⁾ für die höhere Stabilität von Halogencarbenoiden in THF im Vergleich zu Ether vorgeschlagen. Ein „Umsetzen“ der Temperaturabhängigkeiten von Tab. 3 in Aktivierungsparameter ist an dieser Stelle wenig sinnvoll, weil diese nur den kombinierten Einfluß der Temperatur auf die komplexe Konstante $(k_1 \cdot k_3)/k_2$ widerspiegeln würden („scheinbare Aktivierungsparameter“¹²⁾), siehe dazu Kapitel D) und E).

C) Einfluß von Substitution am Phenylkern auf die Stabilität des Carbenoids 1

Um den Einfluß sterischer, induktiver und mesomerer Effekte auf die Stabilität von 1 zu untersuchen, wurden Zerfallsreihen verschieden substituierter Tris(aryltio)methylithium-Verbindungen 1b–i in THF erstellt. Durch Temperaturabhängigkeitsmessungen ließen sich die Geschwindigkeitskonstanten auf eine gemeinsame Temperatur extra-

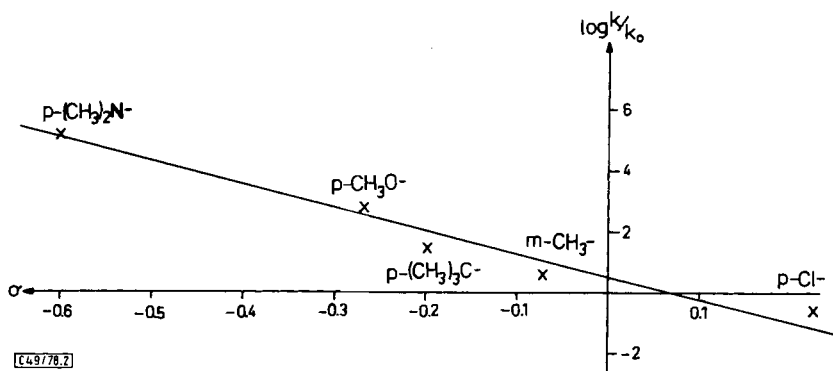


Abb. 2. Hammett-Korrelation für den Zerfall substituierter Carbenoide in THF bei 23°C

¹¹⁾ G. Köbrich, A. Akhtar, F. Ansari, W. E. Breckoff, H. Büttner, W. Drischel, R. H. Fischer, K. Flory, H. Fröhlich, W. Goyert, H. Heinemann, I. Hornke, H. R. Merkle, H. Trapp und W. Zündorf, *Angew. Chem.* **79**, 15 (1967); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **6**, 41 (1967).

¹²⁾ A. A. Frost und R. G. Pearson, *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*, S. 227, Verlag Chemie, Weinheim 1964.

polieren und besser vergleichen (s. Tab. 4). Trägt man nach Hammett die $\log k_{\text{rel}}$ -Werte der *p*- und *m*-substituierten Derivate gegen die σ -Konstanten¹³⁾ auf, so liegen alle Meßpunkte angenähert auf einer Geraden (Abb. 2). Die Reaktionskonstante ρ , die man aus der Steigung erhält, beträgt bei 23°C -7.2.

Tab. 4. Zusammengesetzte Geschwindigkeitskonstanten $(k_1 \cdot k_3)/k_2$ nach Gleichung (9) für den Zerfall der substituierten Tris(arylthio)methylithium-Verbindungen **1a**–**i** bei verschiedenen Temperaturen in THF/7% Hexan

Derivat	Temp. [°C]	$(k_1 \cdot k_3)/k_2$ [s ⁻¹]	k_{rel} (bez. auf 1a bei 23°C)
1a (unsubstituierte Verbindung siehe Tab. 3)			1
1b	23	$1.4 \cdot 10^{-6}$	0.7
	34	$1.2 \cdot 10^{-5}$	
	40	$3.2 \cdot 10^{-5}$	
1c	23	$8.7 \cdot 10^{-6}$	5
	30	$3.4 \cdot 10^{-5}$	
	36.5	$1.1 \cdot 10^{-4}$	
1d	40	$(9.7 \cdot 10^{-4})^{\text{a)}$	30 ^{b)}
1e	10	$4.5 \cdot 10^{-6}$	30
	16	$1.7 \cdot 10^{-5}$	
	23	$6.7 \cdot 10^{-5}$	
1f	-19.5	$4.5 \cdot 10^{-5}$	500000
	-14.6	$1.9 \cdot 10^{-4}$	
	-10.2	$5.1 \cdot 10^{-4}$	
1g	-6	$3.5 \cdot 10^{-6}$	700
	0	$1.4 \cdot 10^{-5}$	
	6	$4.6 \cdot 10^{-5}$	
1h	30	$(1.6 \cdot 10^{-5})^{\text{a)}$	2 ^{c)}
1i	30	$2.0 \cdot 10^{-6}$	0.3
	40	$1.3 \cdot 10^{-5}$	
	50	$6.0 \cdot 10^{-5}$	

^{a)} Nur aus 2 oder 3 Meßpunkten abgeschätzt, da die Meßlösung nach kurzer Zeit inhomogen wird. – ^{b)} Vergleich bei +40°C. – ^{c)} Vergleich bei +30°C.

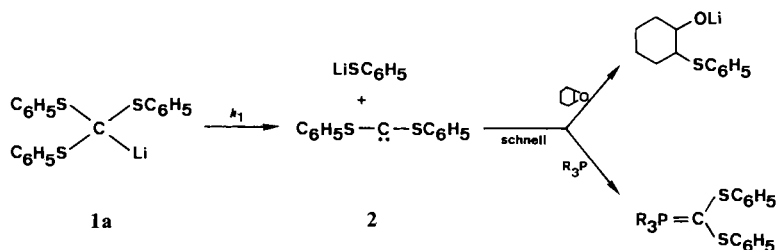
Deutungen sind bei der komplexen Reaktion wieder nur unter Vorbehalt möglich; man könnte die Beschleunigung des Zerfalls durch elektronenschiebende Substituenten mit einer Destabilisierung des Carbenoids erklären, wodurch der α -Eliminierungsschritt (k_1) und die Kopplung des Carbens mit dem Carbenoid (k_3) schneller werden. Um wenigstens über die einzelnen Schritte der Reaktion der Stammverbindung **1a** genauere Information zu erhalten, bestimmten wir für sie die Einzelkonstanten k_1 , k_2 und k_3 .

D) Bestimmung der Einzelkonstanten k_1 , k_2 und k_3 für den Zerfall von Tris(phenylthio)methylithium (**1a**)

Wir hatten schon früher gezeigt, daß der Zusatz von Tributyl- oder Triphenylphosphin als Nucleophile oder von Cyclohexenoxid als Elektrophil den Zerfall von **1a** stark beschleunigt, und die Vermutung geäußert, daß die Phosphine das Carben **2**, das Epoxid LiSC_6H_5 (**3**) aus dem Gleichgewicht abfangen; mit Cyclohexenoxid konnte man sogar

¹³⁾ D. H. McDaniel und H. C. Brown, J. Org. Chem. **23**, 420 (1958).

die Geschwindigkeit von Carbenfolgereaktionen wie der Cyclopropanierung von 1,1-Bis(phenylthio)ethylen erhöhen⁴⁾. Wir konnten damals nicht ausschließen, daß es sich



Schema 2. Schnelle Abfangreaktionen von 2 und 3 aus dem Gleichgewicht (1) [= (3)]

um einen direkten Angriff der zugesetzten Reagentien am intakten Carbenoid **1a** handelte. Falls die Zusätze die Rückreaktion k_2 völlig unterdrücken können, müßte der Zerfall von **1a** nach Schema 2 eine Reaktion 1. Ordnung werden. Die Reaktivität von Triphenyl- und Tributylphosphin erwies sich bei entsprechenden kinetischen Messungen (Analytik s. o., Abschnitt A) hierfür nicht als ausreichend. Selbst bei Verwendung von so großem Überschuß (15fach), daß das Phosphin bis zu 1/3 des Mediums ausmachte, wurde der **1a**-Zerfall nicht 1. Ordnung. Die Meßwerte ließen sich mit einer kinetischen Gleichung gut reproduzieren, in der eine Konkurrenz von LiSC_6H_5 und Phosphin um das Carben **2** enthalten war (siehe exp. Teil).

Die sehr schnelle Reaktion von Cyclohexenoxid mit Lithiumthiophenolat⁵⁾ schaffte es! Die Abnahme von **1a** paßt in eine Geschwindigkeitsgleichung 1. Ordnung; beim Übergang von 1 zu 2 mol zugesetztem Cyclohexenoxid tritt zwar eine Beschleunigung ein, zwischen 2 und 4 mol dieses Zusatzes ist aber kein Unterschied in der Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung innerhalb der Reproduzierbarkeit festzustellen. In Tab. 5 sind die k_1 -Werte angegeben, welche beim Verhältnis 2:1 auch für verschiedene Temperaturen bestimmt wurden (Einzelheiten s. exp. Teil und Tab. 11).

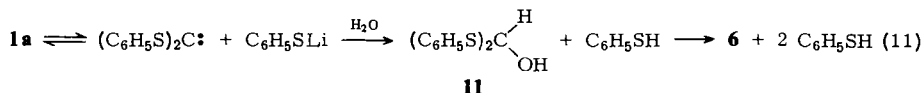
Tab. 5. Geschwindigkeitskonstanten k_1 1. Ordnung nach $\ln([1]/[1_{00}]) = -k_1 \cdot t$ für den Zerfall von **1a** in Gegenwart von 1, 2 und 4 Moläquivalenten Cyclohexenoxid und Temperaturabhängigkeit der 2:1-Reaktion; 0.109 M Lösungen an **1a**, THF/7% Hexan als Lösungsmittel

Verhältnis Cyclohexenoxid/ 1a	Temperatur [°C]	$10^5 \cdot k_1$ [s ⁻¹]
1:1	25.0	10.0
2:1	0.0	1.9
2:1	4.5	3.2
2:1	20.9	16.7
2:1	25.0	33.3
4:1	0.0	1.9

Aus der Temperaturabhängigkeit des Zerfalls von **1a** bei 2 mol Cyclohexenoxid erhält man als Aktivierungsparameter für den Reaktionsschritt k_1 : $\Delta G^\ddagger = 21$, $\Delta H^\ddagger = 16$,

$E_a = 17$ kcal/mol, $\Delta S^\ddagger = -21$ Clausius. Der hohe *negative* Wert für die Aktivierungsentropie ist auf den ersten Blick überraschend, da ja im k_1 -Schritt aus einem zwei Moleküle entstehen. Betrachtet man jedoch den Übergangszustand **10** der α -Eliminierung [vgl. den Vorschlag von Seyferth für den Zerfall von (Bromdichlormethyl)phenylquecksilber¹⁴⁾], so kann man die negative Aktivierungsentropie verstehen: in **10** sind sicherlich Freiheitsgrade durch die Fixierung des Lithiums an eines der drei Schwefelatome verlorengegangen, durch die größere Polarität gegenüber dem Ausgangszustand ist außerdem eine erhöhte Solvensfixierung im Übergangszustand zu erwarten.

Zur Ermittlung der beiden anderen Geschwindigkeitskonstanten k_2 und k_3 und der zugehörigen thermodynamischen Daten versuchten wir, die Gleichgewichtskonstante $K = k_1/k_2$ zu bestimmen (bei bekannten k_1 und $(k_1 \cdot k_3)/k_2$ wären dann alle Einzelschritte ermittelt). Hierzu mußte man die Stationärkonzentration des Carbens **2** und/oder des Thiophenolats **3** im Gleichgewicht bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen bestimmen. Gießt man eine -10°C kalte Lösung von **1a** in 7proz. wäßrige Kalilauge, extrahiert unter Argon mit Ether, säuert an und ethert wiederum aus, so isoliert man nach Abdestillieren des Lösungsmittels etwa 2% Thiophenol, bezogen auf **1a**. Da bei -10°C noch kein Zerfall von **1a** in das Ethylen **4** stattfindet und in einem Blindversuch nachgewiesen werden konnte, daß der Orthoester **5** unter obigen Aufarbeitungsbedingungen nicht hydrolysiert, dürfte das gefundene Thiophenol vom im Gleichgewicht vorhandenen LiSC_6H_5 und vom hydratisierten Carben **11** stammen, siehe Gl. (11). Wegen der Oxidationsempfindlichkeit von Thiophenol zogen wir es vor, die Menge an gebildetem Phenyl-thioformiat (**6**) als Maß für die Lage des Gleichgewichts zu bestimmen, wofür die in Abschnitt A beschriebene GC-Analytik verwendet wurde.



Tab. 6. Konzentration an Carben **2** im Gleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen und **1a**-Konzentrationen sowie daraus berechnete Gleichgewichtskonstanten K und ΔG° -Werte

Temp. [°C]	Konzentration [mol/l] · 10 ³		Gleichgewichtskonstante $K (= k_1/k_2)$ [mol/l] · 10 ⁶	ΔG° [kcal/mol]
	1a (bei -78°C erzeugte Menge)	2		
-37.2	100	0.726	5.3	5.6
-29.0	100	0.978	9.7	5.6
-24.0	100	1.162	13.7	5.5
-18.9	100	1.457	21.5	5.4
-10.2	100	1.872	35.7	5.3
0.0	100	1.599	26.0	
8.8	100	1.136	13.1	
-37.2	50	0.54	5.9	5.6
-37.2	20	0.31	5.0	5.7

¹⁴⁾ D. Seyferth, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6182 (1968); für diesen Fall wird zwar nur eine Aktivierungsentropie $\Delta S^\ddagger = -2$ Clausius gefunden, aber der Übergangszustand für den Zerfall von **1a** sollte aufgrund des kleineren Lithiummetalls wesentlich stärker polarisiert und damit solvatisiert sein, was zu der größeren Entropieabnahme führt.

Die Abb. 3a zeigt die so erhaltenen Konzentrationen an Carben bei verschiedenen Temperaturen, in Tab. 6 sind die Gleichgewichtskonstanten K angegeben. Je nach Konzentration von **1a** und Temperatur liegen danach bis zu 1,9% Carben **2** im Gleichgewicht vor. Das Abbiegen der Kurve in Abb. 3a bei etwa 0°C kann man auf die einsetzende Folgereaktion (k_3) zurückführen. Die bei 0 und 9°C erhaltenen Werte wurden daher zur Berechnung der thermodynamischen Daten des Gleichgewichts nicht berücksichtigt. Mit der Gleichung $\ln K = -\Delta G^\circ/RT$ errechnen sich die ebenfalls in Tab. 6 angegebenen Werte für die freie Enthalpie ΔG° des Gleichgewichts, aus $d \ln K/d(1/T) = -\Delta H^\circ/R$ (s. Abb. 3b) erhält man die Enthalpie $\Delta H = 8,9$ kcal/mol und aus $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$ die Entropie $\Delta S^\circ = +11,1$ Clausius.

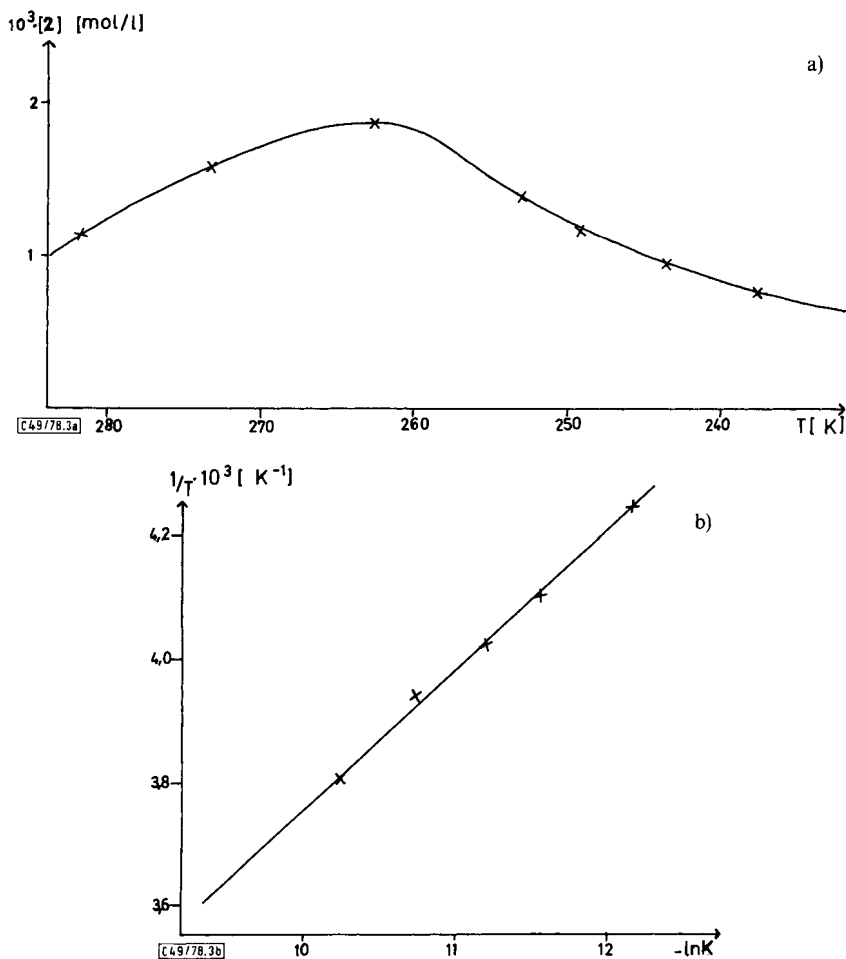


Abb. 3. a) Temperaturabhängigkeit der Konzentration an Carben **2** in 0,1 M Lösung des Carbenoids **1a** in THF.

b) Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante $K = k_1/k_2$ [s. Schema 1, Gleichung (1), und Gleichung (3)]

Aus den Extrapolationen der Temperaturabhängigkeiten von k_1 (s. o.) und $(k_1 \cdot k_3)/k_2$ (s. Abschnitt B) auf die Meßtemperaturen für K kann man nun auch die Werte von k_2 und k_3 angeben (s. Tab. 7) und die in Tab. 8 angegebenen Aktivierungsparameter nach den üblichen Methoden errechnen.

Tab. 7. Temperaturabhängigkeit der zusammengesetzten und der Einzel-Konstanten im Meßbereich von K

Temp. [°C]	$K = k_1/k_2$ [mol/l]	k_1 [s ⁻¹]	$(k_1 \cdot k_3)/k_2$ [s ⁻¹]	k_2 [l/mol · s]	k_3 [l/mol · s]
-37.2	$5.3 \cdot 10^{-6}$	$1.5 \cdot 10^{-7}$	$6.0 \cdot 10^{-12}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$1.1 \cdot 10^{-6}$
-29.0	$9.7 \cdot 10^{-6}$	$5.0 \cdot 10^{-7}$	$4.9 \cdot 10^{-11}$	$5.2 \cdot 10^{-2}$	$5.1 \cdot 10^{-6}$
-24.0	$13.7 \cdot 10^{-6}$	$9.9 \cdot 10^{-7}$	$1.7 \cdot 10^{-10}$	$7.3 \cdot 10^{-2}$	$1.2 \cdot 10^{-5}$
-18.9	$21.5 \cdot 10^{-6}$	$1.9 \cdot 10^{-6}$	$5.5 \cdot 10^{-10}$	$9.0 \cdot 10^{-2}$	$2.6 \cdot 10^{-5}$
-10.2	$35.7 \cdot 10^{-6}$	$5.8 \cdot 10^{-6}$	$3.8 \cdot 10^{-9}$	$1.6 \cdot 10^{-1}$	$1.1 \cdot 10^{-4}$

Tab. 8. Aktivierungsparameter für die Einzelreaktionsschritte und „scheinbare“ Parameter für $(k_1 \cdot k_3)/k_2$ des Zerfalls von **1a**

	ΔG_{244}^\ddagger [kcal/mol]	ΔS^\ddagger [cal/mol · grad]	ΔH^\ddagger [kcal/mol]	E_a [kcal/mol]
k_1	21	-21	16	17
k_2	16	-34	7	8
k_3	20	+ 6	22	22
$(k_1 \cdot k_3)/k_2$	26	+14	29	30

E) Diskussion

Aus den Zahlen der Tab. 8 kann man das Reaktionsdiagramm für den Zerfall des Carbenoids **1a** aufstellen. Es ist in Abb. 4 wiedergegeben und zeigt, daß sich Hin- und Rückreaktion des Gleichgewichtes um 5 kcal/mol in der freien Aktivierungsenthalpie voneinander unterscheiden und daß, wie ursprünglich angenommen, die Weiterreaktion k_3 der limitierende Schritt ist (Freie Aktivierungsenthalpie um 4 kcal/mol größer als für die Rückreaktion; E_a um 14 kcal/mol höher). Das „scheinbare“ ΔG^\ddagger ergibt sich aus $\Delta G_1^\ddagger - \Delta G_2^\ddagger + \Delta G_3^\ddagger$ oder als Summe von ΔG° und ΔG_3^\ddagger . Eine mögliche Deutung der stark negativen Aktivierungsentropie des ersten Schrittes (k_1) haben wir im vorigen Abschnitt schon diskutiert. Der noch stärker negative ΔS^\ddagger -Wert der Rückreaktion bei gleichem Übergangszustand dürfte sich aus der Molekularität ergeben. Der kleine und positive Wert dieser Größe für den k_3 -Schritt könnte durch Kompensation des durch Zunahme der Ladungdelokalisierung und Abnahme der Solvensfixierung resultierenden Entropiegewinns und der Entropieverminderung durch Verlust an Translationsfreiheitsgraden zustandekommen. Obwohl die angegebenen Aktivierungsparameter durch Extrapolation über relativ große Temperaturbereiche zustande gekommen sind, und obwohl die Genauigkeit der Messungen, durch das Arbeiten mit metallorganischen und anderen luftempfindlichen (C_6H_5SLi) Substanzen nicht zu hoch eingeschätzt werden darf, beschreibt das resultierende Bild unseres Erachtens zuverlässig die Details des Zerfalls

von 1. Ob der Schritt k_3 über ein Zwischenprodukt oder einen Übergangszustand zum Ethylen 4 führt (s. Schema 1), läßt sich nicht entscheiden.

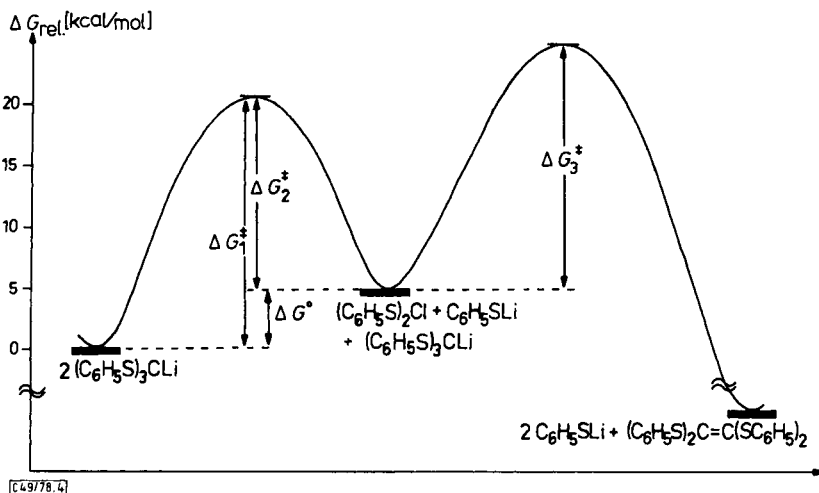
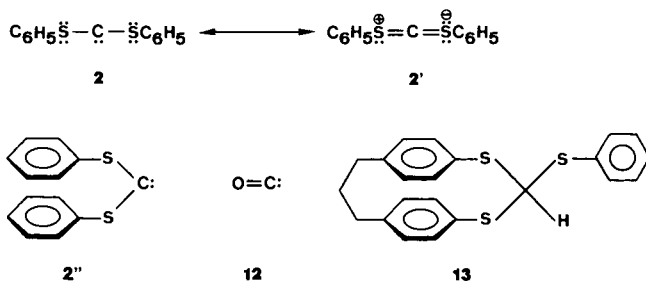


Abb. 4. Reaktionsdiagramm für den Zerfall von 1a in THF (für 1a ist $\Delta G = 0$ gesetzt)

Es ist nicht verwunderlich, daß der Nachweis des Auftretens eines kinetisch „freien“ Carbens bei Temperaturen um 0°C in beachtlich hoher Gleichgewichtskonzentration gerade am Beispiel eines Dithiocarbens gelang, denn der zweibindige Schwefel ist sowohl ein guter Kationen-¹⁵⁾ wie Anionenstabilisator¹⁶⁾ (siehe Grenzformel 2').



Eine extended Hückel-Berechnung von Hoffmann¹⁷⁾ ergibt als günstigste Anordnung 2' für das Carben, welches wir – vor allem wegen seiner Stabilität – als ein Thioacetal

¹⁵⁾ J. P. Marino in A. Senning (Ed.), Topics in Sulfur Chemistry, Vol. 1, S. 1–110, Thieme, Stuttgart 1976.

¹⁶⁾ Neue Deutungen dieses Effektes: J. M. Lehn und G. Wipft, J. Am. Chem. Soc. **98**, 7498 (1976); S. Wolfe, N. D. Epiotis, R. L. Yates und F. Bernardi, ebenda **98**, 5435 (1976); A. Streitwieser jr. und J. E. Williams jr., ebenda **97**, 191 (1975).

Zweifel an der neuen Deutung: F. G. Bordwell, M. van der Puy und N. R. Vanier, J. Org. Chem. **41**, 1885 (1976); F. G. Bordwell, J. E. Bares, J. E. Bartness, G. E. Drucker, J. Gerhold, G. J. McCollum, M. van der Puy, N. R. Vanier und W. S. Matthews, ebenda **42**, 326 (1977).

¹⁷⁾ R. Hoffmann, Privatmitteilung, Cornell University, Ithaca, N. Y. 1969.

des Kohlenmonoxids (**12**) bezeichnen möchten. Die mühsame Synthese des Cyclophans **13** und seine Metallierung erbrachte leider keinen Beweis für oder gegen die Struktur **2'**¹⁸⁾.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Büchi-Schmelzpunktapparat (Tottoli) mit 50°-Bereichs-Anschütz-Thermometern (1/5°C-Eichung). — UV-Spektren: Unicam SP-800 D UV-Spektralphotometer. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 Infrarotgitterspektrometer. — NMR-Spektren: Varian A-60, T-60-Spektrometer, chemische Verschiebungen in δ -Werten, bezogen auf TMS als inneren Standard. — Analytische Gaschromatogramme: Perkin-Elmer-900 GC.

Für die *kinetischen Messungen* nahmen wir medizinische Spritzen, deren Kalibrierung mittels geeichter Meßzylinder geprüft wurde. Ihre Genauigkeit war besser als 1%. Die Zerfallstemperaturen der einzelnen kinetischen Messungen wurden mit einem Ultra-Thermostat (Typenreihe NB) und einem Ultrakryomat der Firma Lauda konstant gehalten. Die Temperaturschwankungen betragen $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Die acidimetrischen Titrationen führten wir mit einem automatischen Titrator TTT 1 der Firma Radiometer Kopenhagen durch, der aus dem Schreiber SBR 2c, der Bürette ABU 1a und dem Titrierautomaten TTT 1c mit pH-Meter bestand. Als Elektrode wurde eine Kombinationselektrode (Glaselektrode mit Bezugslektrode Hg/HgCl₂) eingesetzt; es wurde mit 0.4 N HCl aus einer 2.5 ml fassenden Kolbenbürette titriert. Die Meßlösungen wurden mit einem eigens dafür konstruierten Rührer magnetisch durchmischt.

Die für die kinetischen Meßreihen verwendeten Lösungsmittel Diethylether und Glycol-dimethylether wurden zweimal über P₂O₅ und anschließend über LiAlH₄ destilliert. Zur Reinigung der übrigen Lösungsmittel sowie zur Arbeitstechnik siehe frühere Arbeiten⁴⁾.

1. *Herstellung der Orthotrithioameisensäure-triarylester 5 und des Olefins 4f*: Die Tris(arylthio)methane **5a**–**e** und **g**–**i** wurden nach dem bekannten Verfahren aus 3 Äquivalenten Thiophenol und 1 Äquivalent Orthoameisensäure-trimethylester hergestellt⁷⁾. Verwendete man 5 ml BF₃-Etherat als Katalysator bei 10-mmol-Ansätzen und Chloroform als Lösungsmittel, so konnten die Ausbeuten in einigen Fällen beträchtlich erhöht werden.

Tris[4-(dimethylamino)phenylthio]methan (5f): 8.8 g 4-(Dimethylamino)thiophenol¹⁹⁾ (57.5 mmol) wurden mit 2.05 g Orthoameisensäure-trimethylester (19.2 mmol), 5 ml BF₃-Etherat und 50 ml Chloroform versetzt. Es bildete sich eine trübe Mischung, aus der sich ein schmutzig-gelber Feststoff absetzte. Es wurde unter Argon 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach der für Trithioorthoameisensäureester üblichen Aufarbeitung⁷⁾ und Trocknen über Na₂SO₄ erhielt man 4.0 g gelbes Produkt. Nach Umkristallisieren aus Ethanol/Chloroform Ausb. 3.8 g (8.10 mmol, 42%) farblose Kristalle, Schmp. 208–211°C (Zers.).

IR (KBr): 3090, 3030, 2890, 2800, 1595, 1500, 1445, 1355, 1225, 1195, 1120, 945, 820, 805 cm⁻¹. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.97 (s, 18 H), 4.97 (s, 1 H), 6.55–7.47 (m, 12 H).

C₂₅H₃₁N₃S₃ (469.7) Ber. C 63.92 H 6.65 N 8.95 Gef. C 63.79 H 6.44 N 8.93

Tetrakis[4-(dimethylamino)phenylthio]ethylen (4f): 352 mg **5f** (0.75 mmol) wurden mit 10 ml THF aufgeschlämmt und auf -78°C abgekühlt. Dazu spritzte man 0.5 ml 1.53 N n-Butyllithium und ließ 2 h unter Rühren stehen. Das Carbenoid ist unter diesen Bedingungen nicht vollständig löslich. (Seine quantitative Bildung wurde durch Hydrolyse mit D₂O und NMR-Analyse nachgewiesen.) Man versetzte mit 0.2 ml Cyclohexenoxid und erwärmte auf Raumtemperatur. Nach 24 h wurde wie üblich aufgearbeitet⁷⁾. Nach Abziehen des Lösungsmittels erhielt man 400 mg

¹⁸⁾ Wahrscheinlich aus Spannungsgründen zerfiel das von **13** abgeleitete Carbenoid nicht, wie wir erwartet hatten, unter ausschließlicher Abspaltung von Thiophenolat.

¹⁹⁾ C. S. Argyle und G. M. Dyson, J. Chem. Soc. 1937, 1632; um Oxidation des Thiophenols zu vermeiden, wurde während der Herstellung unter Argonüberdruck gearbeitet.

gelblichen Feststoff. Er wurde mehrere Male mit Pentan extrahiert und zum Schluß aus Ethanol/ CHCl_3 umkristallisiert. Ausb. 135 mg (0.21 mmol, 57%) gelbe Kristalle, Schmp. $> 200^\circ\text{C}$ (Zers.).

IR (KBr): 3085, 3020, 2880, 2805, 1595, 1500, 1445, 1355, 1210, 1190, 1165, 1095, 945, 830, 805, 520 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.96$ (s, 24 H), 6.50–7.14 (m, 16 H).

$\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{N}_4\text{S}_4$ (633.0) Ber. C 64.52 H 6.37 N 8.85 Gef. C 64.20 H 6.28 N 8.70

2. Analytik

Nachweis und Messung des Gehaltes an Phenyl-thioformiat (6) in Hydrolysegemischen: Die Meßlösung von **1a** in THF (s. u., Abschnitt 7) wurde in den Kryostaten übergeführt und dort je nach Temperatur entsprechend lang äquilibrieren gelassen. Nach der Gleichgewichtseinstellung wurde mit 10 ml Wasser hydrolysiert und eine eingewogene Menge Anisol als Standard zugespritzt. Man arbeitete auf⁷⁾ und trocknete zweimal über Na_2SO_4 und einmal über Molekularsieb 3 Å. Das Lösungsmittel wurde vorsichtig im Rotavapor zum größten Teil abdestilliert. Von dem Rückstand wurde ein Gaschromatogramm angefertigt. So bekommt man z. B. bei -10.2°C folgende Peakhöhen, wenn man ausgehend von 10 mmol **1a** 80 min äquilibrieren ließ und 1.083 mmol Anisol als Standard einsetzte.

$$\frac{h_{\text{C}_6\text{H}_5\text{OCH}_3}}{h_{\text{C}_6\text{H}_5\text{SCHO}}} = \frac{0.450}{0.077} = 5.844$$

Da ein 1:1-Testgemisch ein Peakhöhenverhältnis Anisol/Phenyl-thioformiat = 1.01:1 ergeben hatte, wurde der obige Wert auf 5.786 korrigiert. Für die Konzentration an Phenyl-thioformiat (**6**) erhielt man damit:

$$[\text{C}_6\text{H}_5\text{SCHO}] = \frac{1.083 \cdot 10^{-3}}{5.786} = 0.187 \cdot 10^{-3} [\text{mol}]$$

Da die Ausgangsmenge an **1a** 10 mmol betrug, lagen also 1.87% des Carbenoids im Gleichgewicht bei -10.2°C als Carben vor.

Blindversuch: Mit einer Lösung von 3.40 g Tris(phenylthio)methan (**1a**) (10 mmol) in 90 ml THF wurden analoge Messungen (s. o.) bei $+10$, 0 und -21°C durchgeführt. Dabei konnte in keinem Fall im Gaschromatogramm ein Peak beobachtet werden, der Phenyl-thioformiat (**6**) zuzuordnen war.

Acidimetrische Titration zur Messung des Zerfalls von Carbenoiden 1: Aus der Meßlösung des Carbenoids wurden 7-ml-Proben mit der Spritze entnommen und in 30 ml destilliertes Wasser gespritzt, das sich unter Argon in dem Titriergefäß befand. Die Titration mit 0.4 N HCl (s. o.) wurde sofort anschließend unter heftigem Rühren der zweiphasigen Mischung vorgenommen. Die Zeiten der Probeentnahme wurde anfangs mit einer Stoppuhr, später mit einer normalen Uhr gemessen. Aus der Titrationskurve lasen wir den Titer für LiOH ($\cong [1]$) und den Gesamt-titer ($\cong [1] + [3] = [1_0] + [3_0] = [1_{00}]$) ab. Die Verbrauchswerte am Umschlagspunkt wurden genauer als aus der Titrationskurve, die der Schreiber aufzeichnete, auf drei Dezimalen hinter dem Komma an einem Zählwerk abgelesen (Basenverhältnis $\pm 1\%$ Genauigkeit). Umschlagspunkt für LiOH bei pH 10.3, für LiSC_6H_5 bei pH 5.8.

Acidimetrische Titration zur Messung des Zerfalls von 1 in Gegenwart von Triphenyl- bzw. Tributylphosphin

Blindversuch: Um die Umschlagsbereiche festzustellen, wurde zu Anfang eine Probetitration durchgeführt. Dazu wurden 100 mg Bis(phenylthio)(triphenylphosphoranyliden)methan (**8**, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) (0.20 mmol), 36.3 mg Thiophenol (0.33 mmol) und 13.8 mg Lithiumhydroxid (0.60 mmol) in 10 ml THF gelöst. Nach Zugabe von 20 ml Wasser wurde die Mischung titriert. Dabei entsprach der 1. Umschlagspunkt der Menge LiOH (gef. 0.28 mmol) und der 2. Umschlagspunkt der Summe aus LiSC_6H_5 und Ylid (gef. 0.53 mmol).

Messung: Aus der Meßlösung wurden 5-ml-Proben entnommen und in ein Gemisch aus 25 ml THF und 5 ml H₂O gespritzt. Die Zeiten der Probeentnahme wurden hier nur mit der Stoppuhr vorgenommen, da der Zerfall sehr rasch vonstatten ging. Aus der Gesamtkurve lasen wir den Titer für LiOH (= [1]) und den Gesamtiter (= [1₀₀] + [Ylid 8]) ab. Durch Subtraktion des LiOH-Titers vom Gesamtiter und anschließendem Halbieren erhielten wir den Titer für Lithiumthiophenolat.

NMR-Analyse bei Umsetzung von 1a mit Cyclohexenoxid und beim Zerfall von 1f: Aus der Reaktionslösung (Herstellung s. Abschnitt 6) wurden 4-ml-Proben mit der Spritze entnommen und in 10 ml Wasser gespritzt. Es wurde in einem Scheidetrichter mehrmals mit Ether ausgezogen; die organische Phase wurde zweimal mit KOH, einmal mit Wasser gewaschen und zum Schluß über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand mit CCl₄ aufgenommen und NMR-spektroskopisch vermessen. Durch Integration der beiden Methinsignale bei $\delta = 5,39$ (Triphenylmethan) und 5.24 (1a) bzw. 4.97 (1f) ließ sich der Gehalt der Carbenoide 1a und 1f bestimmen. Vor der Messung wurde bei -78°C eine Vergleichsprobe der Lösung entnommen, hydrolysiert und im NMR vermessen, um das genaue Integrationsverhältnis der beiden Methinprotonen vor Beginn der Reaktion festzustellen.

Kontrollversuch zur Bestimmung der Reaktionsgeschwindigkeit von Lithiumthiophenolat mit Cyclohexenoxid: Zur Lösung von 21.2 g Cyclohexenoxid (0.22 mol) in 1 l THF gab man bei -10.2°C 10 ml 0.2 M Lithiumthiophenolat in THF. Nach 10 min wurde mit 2 ml 1 N HCl neutralisiert. Man engte die Reaktionsmischung auf etwa 100 ml ein, extrahierte mit 10 ml 0.1 N KOH und trennte die wäßrige von der organischen Phase ab. Direkt anschließende acidimetrische Titration ergab weniger als 0.04 mmol Thiophenolat.

3. Zerfall von 1a unter verschiedenen Reaktionsbedingungen

Herstellung der Meßlösung für den Zerfall von 1a in THF: Der Trithioorthoameisensäuretriphenylester (5a) wurde in 90 ml THF gelöst und bei -78°C mit einer äquimolaren Menge 1.6 M n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Man ließ bis zur vollständigen Metallierung 45 min bei dieser Temp. rühren und überführte dann die Mischung aus dem Kältebad in das thermostatisierte Wasserbad. Dort wurde die unter einem Argonüberdruck gehaltene Lösung bis zur Temperaturäquilibrierung ca. 5–6 min unter magnetischem Rühren stehengelassen. Um bei

Tab. 9. Zerfall von 1a ([1₀₀] = 0.112 mol/l) in 93% THF/7% Hexan bei 30°C

Zeit [min]	Gesamtiter [ml]	LiOH-Titer [ml]	[1]/[1 ₀₀] · 100 [%]	1a [mol/l]	$(k_1 \cdot k_3)/k_2 \cdot 10^6$ [s ⁻¹] [ber. nach Gl. (9)]
0	1.969	1.871	95.0	0.1064	—
30	1.868	1.595	85.4	0.0956	6.6
60	2.019	1.609	79.7	0.0893	7.3
118	1.878	1.402	74.7	0.0837	6.4
180	1.857	1.289	69.4	0.0777	6.9
248	1.856	1.240	66.8	0.0748	6.2
341	1.918	1.199	62.5	0.0700	6.3
428	1.885	1.123	59.6	0.0668	6.2
603	1.876	1.003	53.5	0.0599	6.7
1275	1.925	0.843	43.8	0.0491	6.0
1531	1.923	0.792	41.2	0.0461	5.9
1757	1.916	0.748	38.9	0.0436	5.9

höheren Konzentrationen an **5a** den Hexangehalt der Lösung in etwa konstant zu halten, wurde die n-Butyllithium-Lösung vor der Zugabe i. Vak. eingengt. Die Messungen wurden wie oben (Abschnitt 2) durchgeführt. In Tab. 9 sind die Meßdaten und die daraus berechnete Geschwindigkeitskonstante $(k_1 \cdot k_3)/k_2$ für den Zerfall von **1a** ($[1_{00}] = 0.112 \text{ M}$) bei 30°C wiedergegeben.

Zerfall von 1a in Gegenwart äquimolarer Mengen Lithiumthiophenolat: Zu einer 0.06 M Lösung von Tris(phenylthio)methylithium (**1a**) in THF wurde bei -78°C eine frisch hergestellte 0.05 M Lösung von Lithiumthiophenolat in THF gespritzt. Man brachte die Reaktionsmischung in das 40°C warme Wasserbad und führte nach Temperaturäquilibrierung die Messung wie üblich durch.

Zerfall von 1a in verschiedenen Lösungsmitteln: Die Meßlösung für Glycol-dimethylether wurde, wie oben für THF beschrieben, hergestellt. Die Konzentrationen an Carbenoid betragen zwischen 0.106 und 0.113 mol/l .

Bei der Bereitung der Meßlösungen in Benzol und Diethylether verfuhr man wie folgt: Die Lösung von 3.75 g Tris(phenylthio)methan (**5a**) (11 mmol) in 35 ml THF wurde bei -78°C mit 7 ml 1.53 M n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Nach 45 min wurden 70 ml Diethylether bzw. Benzol zugegeben und anschließend in den Thermostaten bzw. Kryostaten übergeführt. Die Konzentration $[1_{00}]$ betrug jeweils 0.0947 mol/l . Das Lösungsmittel bestand zu 63% aus Benzol bzw. Diethylether, zu 30% aus THF und zu 7% aus Hexan.

Zerfall von 1a in Gegenwart von TMEDA: Das verwendete Tetramethylethylendiamin wurde über KOH gekocht, abdestilliert und anschließend über LiAlH_4 destilliert. Bei der Bereitung der Meßlösung wurde die Lösung von 4.09 g Tris(phenylthio)methan (12 mmol) in 90 ml THF bei -78°C mit 7 ml 1.6 M n-Butyllithium in n-Hexan versetzt. Nachdem 45 min bei dieser Temp. gerührt worden war, spritzte man 1.65 ml TMEDA (11 mmol) zu. Anschließend überführte man die Reaktionsmischung in den Thermostaten. $[1_{00}]$ betrug 0.112 mol/l .

Zerfall von 1a in Gegenwart von Kronenethern: Die Kronenether wurden durch Säulenchromatographie über Kieselgel gereinigt. 4.6 mmol Kronenether wurden in 10 ml THF gelöst und bei -78°C zu einer aus 1.57 g Tris(phenylthio)methan (4.60 mmol) und 2.85 ml n-Butyllithium in n-Hexan (1.62 N) frisch bereiteten Lösung von Tris(phenylthio)methylithium in 30 ml THF gegeben. Anschließend brachte man das Reaktionsgemisch in den Thermostaten. Die Konzentration an Carbenoid **1a** betrug zu Anfang jeweils 0.102 mol/l .

4. *Zerfall der substituierten Tris(arylthio)methylithium-Verbindungen 1b–i in THF:* Die Meßlösungen für die Derivate **1b–e** und **1g–i** wurden, wie bei der unsubstituierten Verbindung bereits beschrieben (s. Abschnitt 3), hergestellt. Für das Derivat **1f** wurde die Vorschrift aus Abschnitt 1 genommen. Für **1d** und **h** konnte allerdings keine Meßreihe erstellt werden, da die Lösungen schon nach kurzer Zeit inhomogen und bei höheren Temperaturen die Zerfallsgeschwindigkeiten zu groß für eine Messung wurden. Bei der Untersuchung des Zerfalls von **1f** stand nur ein kleines Temperaturintervall zur Verfügung, da sich unterhalb von -20°C das Carbenoid **1f** in THF nicht vollständig löste und oberhalb von -10°C die Lösung nach kurzer Zeit inhomogen wurde.

5. Zerfall von 1a in Gegenwart von Phosphinen

Herstellung der Meßlösung: Die Lösung des Phosphins in 30 ml THF wurde auf -78°C abgekühlt. Nach Temperaturäquilibrierung wurde die Phosphinlösung zu einer Lösung von 10 mmol Tris(phenylthio)methylithium (**1a**) in 36.3 ml THF/Hexan gespritzt. Die letzten Reste Phosphin wurden mit 5 ml THF nachgespült. Anschließend überführte man die Reaktionsmischung in ein Eisbad bzw. einen Kryostaten und ließ sie dort bis zur Temperatureinstellung unter Rühren stehen.

Ableitung der Geschwindigkeitsgleichung und Erstellen einer Meßreihe: Die für den Zerfall von **1a** in Gegenwart von Phosphinen abgeleitete Geschwindigkeitsgleichung lautet:

$$\frac{1}{[\text{R}_3\text{P}]} \left\{ \text{I}_{00} \cdot \left(\ln \frac{[\text{I}_{00}]}{[\text{I}]} - 1 \right) + [\text{I}] \right\} = \frac{k_1 \cdot k_p}{k_2} \cdot t \quad (12)$$

Sie ergibt sich unter der Annahme, daß zum einen die Carbenkonzentration klein und zeitlich praktisch unverändert ist ($-dB/dt = 0$), weiterhin, daß die Reaktion des Carbens **2** mit dem Phosphin zu den Yliden **8** (k_p) wesentlich langsamer als die Rückreaktion mit Lithiumthiophenolat zu **1a** (k_2) erfolgt, und daß die Phosphinkonzentration konstant ist. Die letzte Voraussetzung gilt natürlich nur bei großem Phosphinüberschuß ($[\text{R}_3\text{P}]/[\text{I}_{00}] \geq 10:1$).

In Tab. 10 sind die gefundenen Titer und die daraus nach Gleichung (12) berechneten $(k_1 \cdot k_p)/k_2$ -Werte für den Zerfall von **1a** bei einem $[\text{R}_3\text{P}]/[\text{I}_{00}]$ -Verhältnis von 10:1 zusammengestellt.

Tab. 10. Zerfall von **1a** in Gegenwart von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ bei 0°C .
Anfangskonzentrationen: $[\text{I}_{00}] = 0.102 \text{ mol/l}$; $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}] = 1.020 \text{ mol/l}$

Zeit [s]	Gesamt-Titer [ml]	LiOH-Titer [ml]	LiSC ₆ H ₅ -Titer [ml]	LiOH + LiSC ₆ H ₅ -Titer [ml]	$[\text{I}]/[\text{I}_{00}] \cdot 100$ [%]	$[\text{I}]$ [mol/l]	$10^6 \cdot (k_1 \cdot k_p)/k_2$ [mol/l · s]
180	0.948	0.876	0.036	0.912	96.1	0.0980	0.4
975	1.325	0.875	0.225	1.100	79.5	0.0811	2.6
1860	1.184	0.635	0.275	0.910	69.8	0.0712	3.2
2730	1.349	0.611	0.369	0.980	62.3	0.0636	3.6
3860	1.422	0.536	0.443	0.979	54.8	0.0559	3.9
5065	1.450	0.453	0.498	0.951	47.6	0.0486	4.4
6375	1.566	0.420	0.573	0.993	42.3	0.0432	4.5
8315	1.586	0.395	0.595	0.990	39.9	0.0407	3.9
11250	1.561	0.300	0.631	0.931	32.2	0.0328	4.1
14540	1.628	0.266	0.681	0.947	28.1	0.0286	3.9
18445	1.689	0.225	0.732	0.957	23.5	0.0239	3.8
21990	1.860	0.202	0.829	1.031	19.6	0.0200	3.8

6. *Zerfall von 1a in Gegenwart von Cyclohexenoxid:* 2.83 g Tris(phenylthio)methan (**5a**) (8.32 mmol) und 2.03 g Triphenylmethan (8.32 mmol) wurden unter Argon in 65 ml THF gelöst. Bei -78°C spritzte man 5.28 ml einer 1.57 N n-Butyllithiumlösung hinzu und ließ bis zur vollständigen Metallierung 45 min rühren. Anschließend wurden 1.66 ml Cyclohexenoxid (16.64 mmol) zugegeben. Man überführte die Lösung aus dem Kältebad in den Thermostaten bzw. Kryostaten und führte die Messungen wie oben beschrieben (s. Abschnitt 2) durch. In Tab. 11 ist eine Meßreihe für den Zerfall von **1a** bei 20.9°C mit den Geschwindigkeitskonstanten 1. Ordnung wiedergegeben.

7. Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten $K = k_1/k_2$

Bereitung der Meßlösung: 3.41 g Tris(phenylthio)methan (**5a**) (10 mmol) wurden in 90 ml THF gelöst. Bei -78°C wurden 6.54 ml n-Butyllithium-Lösung (1.53 N) in n-Hexan zugespritzt. Man ließ 45 min bei dieser Temp. bis zur vollständigen Metallierung rühren. Die Bestimmung der Phenylthioformiat-Mengen wurde bereits in Abschnitt 2 beschrieben.

Tab. 11. Zerfall von **1a** in Gegenwart von Cyclohexenoxid bei 20.9°C.
 Anfangskonzentrationen: $[1_{00}] = 0.112 \text{ mol/l}$; $[C_6H_{10}O] = 0.224 \text{ mol/l}$;
 Geschwindigkeitskonstanten k_1 1. Ordnung nach $\ln([1]/[1_0]) = -k_1 \cdot t$

Zeit [s]	Peakhöhe $(C_6H_5S)_3CH$ [mm]	Peakhöhe $(C_6H_5)_3CH$ [mm]	$(C_6H_5S)_3CH / (C_6H_5)_3CH$	$100 \cdot [1]/[1_0]$ [%]	$[1]$ [mol/l]	$k_1 \cdot 10^4$ [s ⁻¹]
0	21.5	21.5	1	100	0.1120	—
240	17.7	18.3	0.975	97.5	0.1092	1.1
720	28.5	32.5	0.877	87.7	0.0982	1.8
1320	27.0	31.9	0.846	84.6	0.0948	1.3
1980	17.5	23.5	0.745	74.5	0.0834	1.5
2760	9.7	15.3	0.633	63.3	0.0709	1.7
3540	9.2	17.5	0.526	52.6	0.0589	1.8
4440	8.0	16.0	0.500	50.0	0.0560	1.6
5460	5.7	14.9	0.383	38.3	0.0429	1.8
6420	5.4	15.2	0.355	35.5	0.0398	1.6
7440	5.6	19.5	0.288	28.8	0.0323	1.7
8640	4.9	20.3	0.239	23.9	0.0268	1.7
10140	2.1	11.5	0.183	18.3	0.0205	1.7
11700	2.2	17.3	0.127	12.7	0.0142	1.7
14280	2.2	21.0	0.105	10.5	0.0118	1.6

Bestimmung der Thiophenolat-Konzentration im Gleichgewicht: 350 ml einer 0.1 M Lösung von Tris(phenylthio)methylithium (**1a**) in THF wurde 1 h bei -10°C unter Rühren stengelassen. Anschließend hydrolysierte man mit 20 ml Wasser und extrahierte die Lösung unter Argon mit 7proz. Kalilauge. Nach Abtrennen der wäßrigen Phase wurde diese angesäuert und ausgeethert. Zum Schluß destillierte man den Ether vorsichtig unter Argon ab und konnte 79 mg Thiophenol (0.72 mmol) isolieren. Da pro mol Carbenoid immer 2 mol Thiophenol bei der Hydrolyse entstehen, liegen bei -10°C also ca. 0.36 mmol Carbenoid ($\cong 1.1\%$) als Carben und Lithiumphenolat vor.

8. Synthese des Cyclophans **13** und seine Metallierung

*1,3-Dithia[3.3]paracyclophan*²⁰⁾: 4.26 g 4,4'-[1,3-Propandiyl]bis(thiophenol) (16.4 mmol) wurden mit einer Lösung von Natriumethylat (1.8 g Natrium) in 500 ml absol. Ethanol gelöst und in einen 500-ml-Dosiertropftrichter gebracht. Ein anderer Dosiertropftrichter wurde mit einer Lösung von 2.85 g Methylbromid (8.2 mmol) in 500 ml absol. Ethanol gefüllt. Diese beiden Lösungen ließ man bei 60°C unter heftigem Rühren (5000 U/min) gleichzeitig zu 2 Liter absol. Ethanol tropfen (2 Tropfen/s). Nach beendeter Zugabe wurde das Ethanol im Rotavapor abgezogen. Man erhielt einen gelblichen Feststoff, der von anorganischen Salzen durch Extrahieren mit Chloroform getrennt wurde. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels blieben 3.3 g gelblicher Feststoff zurück. Durch Säulenchromatographie über Kieselgel mit Cyclohexan/4% Essigester konnten 2 g angereichert an 1,3-Dithia[3.3]paracyclophan isoliert werden. Nach abschließender präparativer Dünnschichtchromatographie über Kieselgel mit Cyclohexan/4% Essigester als Laufmittel isolierte man als oberste Fraktion 370 mg (1.36 mmol, 8.3%) (Lit.²⁰⁾ 10–12% des Produktes als farblose Kristalle. Schmp. $138 - 139^\circ\text{C}$ (Lit.²⁰⁾ $140 - 141^\circ\text{C}$). — ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.83 - 2.33$ (m, 2H), 2.71 (t, $J = 6 \text{ Hz}$, 4H), 4.33 (s, 2H), 6.65–7.30 (m, 8H).

²⁰⁾ G. Jeminet und A. Kergomard, C. R. Acad. Sci., Ser. C 1975, 614.

2-Phenylthio-1,3-dithia[3.3]paracyclophan (13): Die Lösung von 910 mg 1,3-Dithia[3.3]paracyclophan (3.34 mmol) in 10 ml THF wurde auf -40°C abgekühlt. Bei Zugabe von 2.18 ml n-Butyllithiumlösung (1.53 N) färbte sich die Lösung gelb. Die Anionlösung wurde auf -30°C erwärmt und 1 h stehengelassen. Eine deuterolytierte Probe zeigte an, daß die Metallierung vollständig und an der gewünschten Stelle eingetreten war. Bei -40°C ließ man die Anionlösung langsam unter magnetischem Rühren zu einer Lösung von 2.62 g Diphenyldisulfid (12 mmol) in 20 ml THF tropfen, ließ anschließend allmählich auf Raumtemp. kommen und noch 1 h weiter-rühren. Es wurde wie üblich aufgearbeitet⁷⁾ und über Na_2SO_4 getrocknet. Aus dem nach Abziehen des Lösungsmittels erhaltenen Rohprodukt wurde überschüssiges Diphenyldisulfid durch Eluieren mit Pentan über eine Kieselgel-Säule abgetrennt. Von der Restfraktion wurde eine Dünnschicht-chromatographie über Kieselgel mit CHCl_3 als Laufmittel durchgeführt. Dabei konnten 520 mg **13** (1.37 mmol, 40.9%) als Öl isoliert werden, das nach einiger Zeit fest wurde, Schmp. $75-76^{\circ}\text{C}$.

IR (KBr): 3055, 3020, 2930, 2860, 1595, 1490, 1470, 1440, 1405, 1305, 1110, 1025, 820, 755, 690, 525 cm^{-1} . — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.57-2.77$ (m, 6 H), 5.95 (s, 1 H), 6.37–7.70 (m, 13 H).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{S}_3$ (380.6) Ber. C 69.43 H 5.30 Gef. C 69.18 H 5.39

Metallierung und Thermolyse von 13: 372 mg **13** (0.98 mmol) wurden in 9 ml THF gelöst. Bei -78°C wurden 0.685 ml n-Butyllithium (1.43 N) unter Rühren zugespritzt. Man ließ 45 min bei dieser Temp. rühren. Eine deuterolytierte Probe zeigte vollständige Metallierung an (Verschwin-den des Signals vom Methinproton bei $\delta = 5.95$ im NMR-Spektrum). Man ließ die Lösung allmählich aufwärmen. Bei 0°C trat ein gelber Niederschlag auf, der sich auch beim Erwärmen auf 65°C und durch Zugabe weiteren Lösungsmittels (THF) nicht mehr auflöste. Der Nieder-schlag wurde abfiltriert, mit Chloroform gewaschen und über P_2O_5 i. Vak. getrocknet. Um-kristallisieren war nicht möglich, da sich die Substanz in keinem Lösungsmittel auflöste. Man erhielt auf diese Weise 306 mg gelbes amorphes Kristallpulver. Im Massenspektrum traten je nach Temperatur verschiedene Massepeaks auf, was auf ein Substanzgemisch schließen läßt (Analyse: Gef. C 63.90 H 4.82). Nach Ansäuern der wäßrigen Phase und Ausetthern, Abtrennen und Ab-ziehen des organischen Lösungsmittels konnten 32 mg Thiophenol (0.3 mmol) gefunden werden.

[49/78]