

Gasphasenchemie metastabiler Thiophen-Radikalkationen

*Helga Franke, Herman Halim und Helmut Schwarz**

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin,
Straße des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12

Eingegangen am 28. November 1983

Die unimolekulare Acetylen-Eliminierung aus den metastabilen Molekül-Ionen des Thiophens (1) wird durch eine Kombination von MINDO/3-Rechnungen und ^{13}C - und D-Markierung analysiert. Es wird gezeigt, daß Ionen mit einer Lebensdauer von ca. $10^{-5.5}$ s nur untergeordnet zu einem direkten Zerfall befähigt sind: 1.2% für die C_2H_2 -Abspaltung aus der C- α /C- β - und 4.1% für die aus der C- β /C- β -Position. Mehr als 94% der metastabilen Ionen erleiden vor ihrem Zerfall eine Isomerisierung, die zu 64.5% über das tricyclische Radikalkation 12 verläuft. Die Umlagerung über das pyramidale Ion 11 oder in Form einer "Merry-go-round"-Isomerisierung über 13 findet zu 30.2% statt. Bei kürzeren Zerfallszeiten ($t \approx 10^{-6.5}$ s) ändert sich das Verhalten von 1 nicht wesentlich. In Übereinstimmung mit den kinetischen Untersuchungen von *Butler* und *Baer*⁸⁾ belegen sowohl unsere Stoßaktivierungsuntersuchung als auch die MINDO/3-Analyse, daß den resultierenden $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}^{++}$ -Ionen die Struktur eines Thioketen-Radikalkations (18) und nicht des isomeren Mercaptoacetylens (21) zukommt. Der Verlust von deuteriertem bzw. ^{13}C -markiertem Acetylen ist mit einem kinetischen Isotopieeffekt verknüpft. – Die Synthesen der verschiedenen Isotopomeren werden beschrieben.

Gas Phase Chemistry of Metastable Thiophene Cation Radicals

The unimolecular loss of acetylene from metastable thiophene cation radicals (1) has been studied by means of ^{13}C and deuterium labelling and semi-empirical molecular orbital calculations (MINDO/3). It is shown that direct loss of acetylene from unrearranged 1 amounts to less than 5.3%: 1.2% involving C- α /C- β and 4.1% for loss of C- β /C- β for dissociations with lifetimes $t \approx 10^{-5.5}$ s. More than 94% of the long-lived molecular ions rearrange prior to dissociation, and it is shown that the majority of 1 (64.5%) undergoes complete carbon atom scrambling, presumably via the tricyclic cation radical 12. 30.2% of 1 suffer a degenerate isomerization involving either the pyramidal cation radical 11 or the bicyclic cation radicals 13, the latter undergoing a "Merry-go-round" rearrangement. At shorter lifetimes of 1 ($t \approx 10^{-6.5}$ s) the isomerization pattern is only slightly changed. In agreement with previous kinetic studies of *Butler* and *Baer*⁸⁾ it is shown by collisional activation mass spectrometry and the MINDO/3-study that the structure of the $\text{C}_2\text{H}_2\text{S}^{++}$ ion generated from 1 is best described as that of the thioketene cation radical (18) and not of the isomeric mercaptoacetylene 21. The loss of both deuterated and ^{13}C -labelled acetylene from labelled 1 is subject to a kinetic isotope effect. – The syntheses of the various isotopomers are described.

Während der Positionsverlust von Kohlenstoff- und Wasserstoffatomen (auch "Scrambling" genannt) bei carbocyclischen Systemen mehr oder weniger gut verstanden wird und sich sowohl bei "open" als auch bei "closed shell"-Ionen auf wenige Reaktionstypen zurückführen läßt¹⁾, gilt dies für Heterocyclen – und hier speziell Heteroaromaten – nur eingeschränkt. Bereits ein so einfaches Molekül wie das des Thiophen-Radikalkations (1) entzieht sich, trotz umfangreicher Experimente²⁻⁸⁾, einer widerspruchsfreien Beschreibung seines Gasphasenverhaltens, nicht zu re-

den von den vielen unbeantworteten oder oftmals gar nicht gestellten Fragen. Hierzu gehören, um nur zwei zu erwähnen: 1) Erfolgen Kohlenstoff- und Wasserstoff-Umlagerung getrennt oder sind sie miteinander gekoppelt? 2) Über welche Zwischenstufen erfolgen Umlagerung und Dissoziation, und gibt es einen Zusammenhang zur photochemisch induzierten Valenzisomerisierung?⁹⁾ Daß die bisher erzielten Resultate widersprüchlich sind, hängt damit zusammen, daß 1) nicht ein vollständiger Satz an markierten Verbindungen untersucht wurde, wie es für eine komplette Analyse notwendig wäre, sondern stattdessen das (postulierte) Analogverhalten von alkyl- und arylsubstituierten Verbindungen herangezogen wurde. 2) Den meisten Experimenten liegen Reaktionen in der Ionenquelle eines Massenspektrometers zugrunde, die im allgemeinen schlecht definierte Randbedingungen aufweisen (z. B.: interne Energie der erzeugten Ionen; Lebensdauer; nicht ausreichend oder gar nicht spezifizierte genetische Zusammenhänge zwischen Mutter- und Tochter-Ionen; rechnerische Korrektur der Isotopenverteilung in Fragmenten bei der Analyse unvollständig markierter Verbindungen etc.).

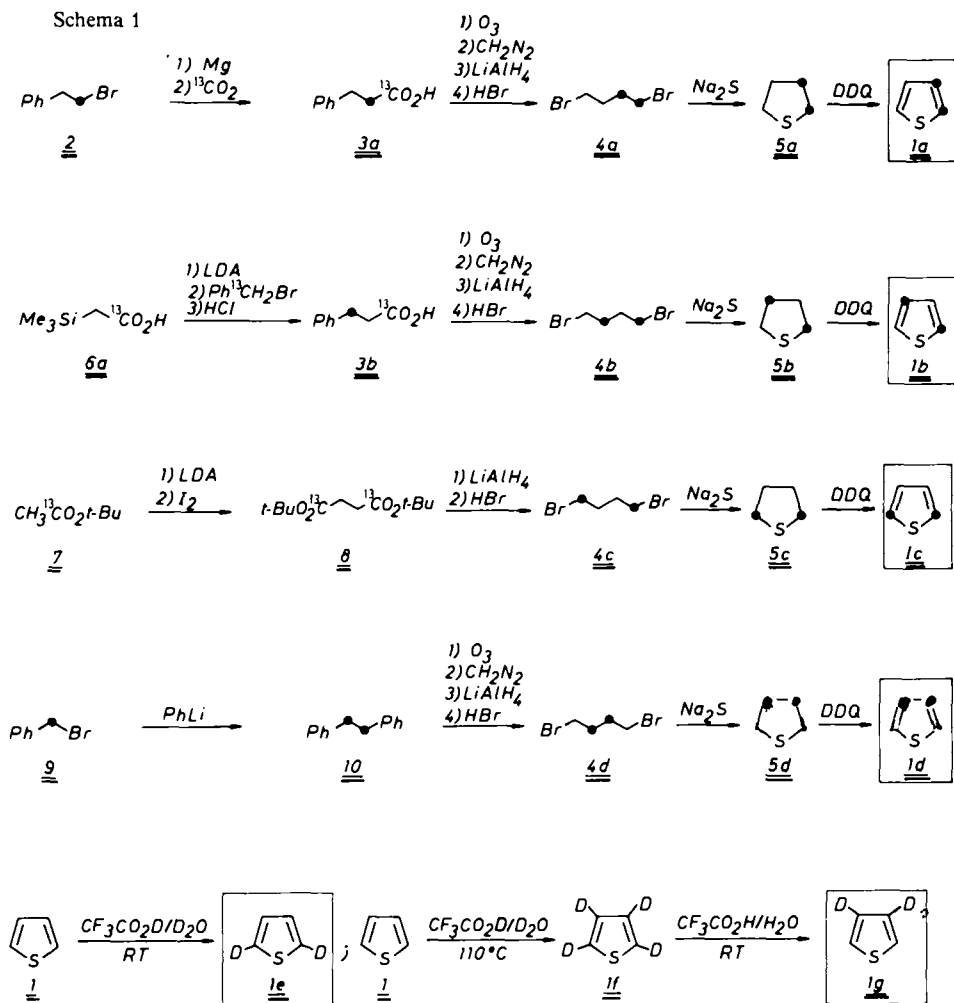
Wir versuchen in dieser Arbeit durch die Untersuchung eines vollständigen Satzes von $^{13}\text{C}_2$ -markierten Isotopomeren des Thiophens, **1a–d**, und einiger D-markierter Substrate, **1e, g**, in Kombination mit einer extensiven MINDO/3-Analyse¹⁰⁾ der Energiehyperfläche all jene Aspekte der Gasphasenchemie von 1^{+*} zu beschreiben, die bisher unverstanden geblieben sind. Die massenspektrometrischen Experimente wurden unter den Bedingungen der MIKES-Methode¹¹⁾ durchgeführt. Diese Technik gestattet es, von partiell markierten Substraten Massenspektren zu erhalten, die – ohne daß Korrekturrechnungen erforderlich sind – denen eines künstlich auf 100% angereicherten Isotopomeren entsprechen. Da die Experimente in der Gasphase durchgeführt, ferner streng unimolekulare Prozesse analysiert und nur langlebige Ionen (Lebensdauer $t \approx 10^{-5}$ s) mit geringer Überschußenergie (metastabile Ionen) analysiert werden, ist es nicht unvernünftig, Untersuchungen dieser Art mit den Resultaten quantenchemischer Rechnungen (Berechnung der Energiehyperflächen) zu korrelieren¹²⁾. Die Größe der hier untersuchten Moleküle wie auch die uns zur Verfügung stehende Rechenzeit gestatten jedoch nur die Anwendung semi-empirischer MO-Verfahren, wie z. B. MINDO/3 oder MNDO, mit der Konsequenz, daß den so erhaltenen Daten eher eine qualitative als eine quantitative Bedeutung zukommt¹³⁾.

Die Darstellung der $^{13}\text{C}_2$ -markierten Thiophene **1a–d** erfolgte anhand eindeutiger Syntheseschritte nach Schema 1. Für die Wahl der Synthesen waren folgende Überlegungen maßgebend:

- a) Der Einbau der ^{13}C -Isotope hatte eindeutig zu erfolgen,
- b) die einzelnen Reaktionsschritte sollten mit möglichst hohen Ausbeuten durchführbar sein,
- c) als Isotopenquelle sollte aus ökonomischen Gründen vorwiegend $^{13}\text{CO}_2$ (hergestellt aus $\text{Ba}^{13}\text{CO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$; Einbaurate 98%) herangezogen werden und
- d) die verschiedenen Isotopomere sollten über möglichst ähnliche Wege hergestellt werden, um die Optimierung zu vereinfachen.

Von der Vielzahl der erprobten Verfahren erwiesen sich die in Schema 1 zusammengestellten Synthesen als optimal¹⁴⁾. Ein ● bedeutet ein ^{13}C -markiertes Zentrum. Die D-markierten Thiophene **1e** und **g** wurden durch H/D-Austausch nach Schema 1 hergestellt. Alle Zwischenstufen wurden durch spektroskopische Methoden einwandfrei charakterisiert (s. Exp. Teil).

Wie schon von *Butler* und *Baer*⁸⁾ gezeigt wurde, entspricht der energetisch günstigste Zerfallsweg für 1^{+*} der Abspaltung von C_2H_2 . In Übereinstimmung hiermit finden wir im MIKE-Spektrum (Elektronenstoßionisation mit 70 eV) von **1** tatsächlich nur ein Signal; dieses entspricht der Reaktion $\text{M}^{+*} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2\text{S}^{+*} + \text{C}_2\text{H}_2$.



Tab. 1. $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverteilung in % bei der Acetylen-Eliminierung aus den M^{+-} -Ionen von **1a–d** (MIKES-Methode, 2. feldfreier Bereich; Lebensdauer $t \approx 10^{-5.3}$ s); die in Klammern angegebenen Zahlen beziehen sich auf die bei kürzeren Zeiten ($t \approx 10^{-6.5}$ s) im 1. feldfreien Bereich stattfindenden Zerfälle

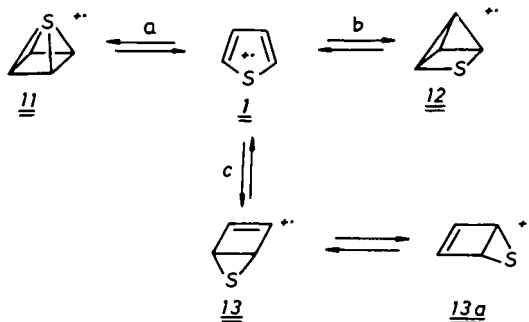
Acetylen	1a	1b	1c	1d
$^{13}\text{C}_2\text{H}_2$	18.1 (19.2)	10.2 (7.5)	17.5 (17.6)	21.3 (25.6)
$^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_2$	62.0 (60.3)	78.5 (84.3)	59.1 (55.6)	59.6 (55.6)
$^{12}\text{C}_2\text{H}_2$	19.9 (20.5)	11.3 (8.1)	23.4 (26.8)	19.1 (18.8)

In Tab. 1 haben wir die $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ -Isotopenverteilungen für die Acetylen-Abspaltung aus den Molekül-Ionen der Isotopomeren **1a–d** zusammengestellt. Die Ergebnisse

sind in mehrfacher Hinsicht aufschlußreich, da sie unmittelbar zeigen, welche Prozesse nicht oder höchstens anteilig zur Acetylen-Eliminierung beitragen. Es ist offensichtlich, daß der direkte Acetylenverlust aus einem nicht umgelagerten Thiophen-Radikalkation unter Beteiligung von C- α /C- β oder C- β /C- β nur untergeordnet an der Neutralteilbildung beteiligt ist. Daß extensive Skelett-Umlagerungen dem Zerfall vorgelegt sein müssen, steht außer Zweifel. Dies wird z. B. verdeutlicht durch [2,4- $^{13}\text{C}_2$]Thiophen (**1b**), aus dessen Molekül-Ion nicht nur $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_2$, sondern auch $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$ und $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ abgespalten werden.

Es stellt sich die Frage, durch welche Zwischenprodukte (Intermediate) die in Tab. 1 wiedergegebenen Isotopenverteilungen erklärt werden können. Reicht beispielsweise die von Wynberg³⁾, Siegel⁴⁾ und De Jong⁵⁾ und Mitarbeitern in Betracht gezogene „Ladenburg“-Struktur des pyramidalen Radikalkations **11** bereits aus?¹⁵⁾ Dies ist offensichtlich nicht der Fall, da sich mit **11** allein weder die bei **1b** gefundene Verteilung erklären läßt, noch begründet werden kann, warum **1a**, **1c** und **1d** unterschiedliche Muster für die Isotopenverteilung ergeben. Ein kompletter Positionsverlust von allen C-Atomen (C-Scrambling) findet natürlich auch nicht statt (als Intermediat hierfür könnte im Prinzip **12** dienen, da der Prozeß $\mathbf{1} \rightleftharpoons \mathbf{12}$ mit einem kompletten Positionsverlust einhergeht); wäre dies der Fall, dann müßte die Isotopenverteilung 1) bei allen vier Isotopomeren gleich sein (was nicht beobachtet wird) und 2) die Abspaltung von $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$, $^{13}\text{C}^{12}\text{CH}_2$ und $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ sollte im Verhältnis 1 : 4 : 1 erfolgen, wenn keine signifikanten Isotopieeffekte auftreten. Daß die Acetylenabspaltung aber einen Isotopieeffekt aufweist, zeigen recht klar die Ergebnisse für **1c** und **d**. Formaler Verlust der C- α /C- α -Kohlenstoffe aus **1c** (Abspaltung von $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$) ist etwas weniger ausgeprägt (17.5%) als bei **1d** (Abspaltung von $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$; 19.1%). Ähnliche Überlegungen lassen sich auch auf **1a** und **b** anwenden, und als gemeinsames Kennzeichen wird gefunden, daß die Abspaltung von $^{12}\text{C}_2\text{H}_2$ um ca. 10% günstiger ist als die von $^{13}\text{C}_2\text{H}_2$.

Schema 2. Potentielle Reaktionswege zum Kohlenstoff-Platzwechsel im Thiophen-Radikalkation **1**



Zusammenfassend läßt sich festhalten, daß die Acetylen-Abspaltung aus $\mathbf{1}^{+\bullet}$ wohl nicht durch einen einzigen Reaktionsweg beschrieben werden kann. Es ist sehr viel wahrscheinlicher, daß dem Thiophen-Ion **1** – ähnlich wie bei der Acetylen-Abspaltung aus dem Radikalkation von Cyclopentadien – mehrere konkurrierende Isomerisierungswege offenstehen, die etwas von der Lebensdauer der Ionen abhängig zu sein

scheinen (siehe die Unterschiede in Tab. 1 für Zerfälle im 1. bzw. 2. feldfreien Bereich des Massenspektrometers). Wir haben versucht, aus den Daten für **1a** – **d** unter Benutzung einfacher Modellvorstellungen¹⁴⁾ ein konsistentes Bild für die Isomerisierung und den Zerfall von $1^{+\cdot}$ herzuleiten. Zu diesem Zweck haben wir angenommen, daß $1^{+\cdot}$ vor seinem Zerfall zu den in Schema 2 skizzierten Isomerisierungen befähigt ist und der Zerfall zu C_2H_2 und $C_2H_2S^{+\cdot}$ sowohl aus dem umgelagerten Thiophen-Radikalkation als auch *direkt* unter Beteiligung von entweder C- α /C- β oder C- β /C- β stattfinden kann. Zwischen den Reaktionswegen a und c kann, wie Modellbetrachtungen zeigen¹⁴⁾, nicht unterschieden werden¹⁶⁾.

Unter Benutzung der für **1b**, **c** und **d** erhaltenen Daten läßt sich ein einfaches algebraisches Gleichungssystem¹⁴⁾ herleiten, das die relativen Anteile der in Schema 2 skizzierten Reaktionswege und auch des *direkten* Zerfalls quantifiziert. Folgende Resultate wurden erhalten (Angaben in Klammern beziehen sich auf Zerfälle im 1. feldfreien Bereich):

1) Auf den Reaktionsweg a (bzw. c) entfallen 30.2% (44.8%).

2) Skelettlagerung via **12**, die einem kompletten Positionsverlust der C-Atome entspricht, ist zu 64.5% (46.8%) beteiligt.

3) Die direkte C_2H_2 -Abspaltung aus $1^{+\cdot}$ unter Beteiligung der C- α /C- β -Atome ist zu 1.2% (1.2%) und die unter Beteiligung der C- β /C- β -Atome zu 4.1% (7.2%) beteiligt.

Es ist offensichtlich, daß der Hauptanteil auf die Wege a (bzw. c) und b entfällt (> 94%) und den direkten Zerfällen untergeordnete Bedeutung zukommt. Die unterschiedliche Lebensdauer der Ionen (und somit ihre interne Energie) hat zwei Effekte: 1) Sie erhöht den Anteil der direkten Eliminierung von C- β /C- β von 4.1 auf 7.2% und 2) das relative Verhältnis der Reaktionswege a (bzw. c) versus b wird dergestalt verändert, daß der Anteil von b drastisch sinkt.

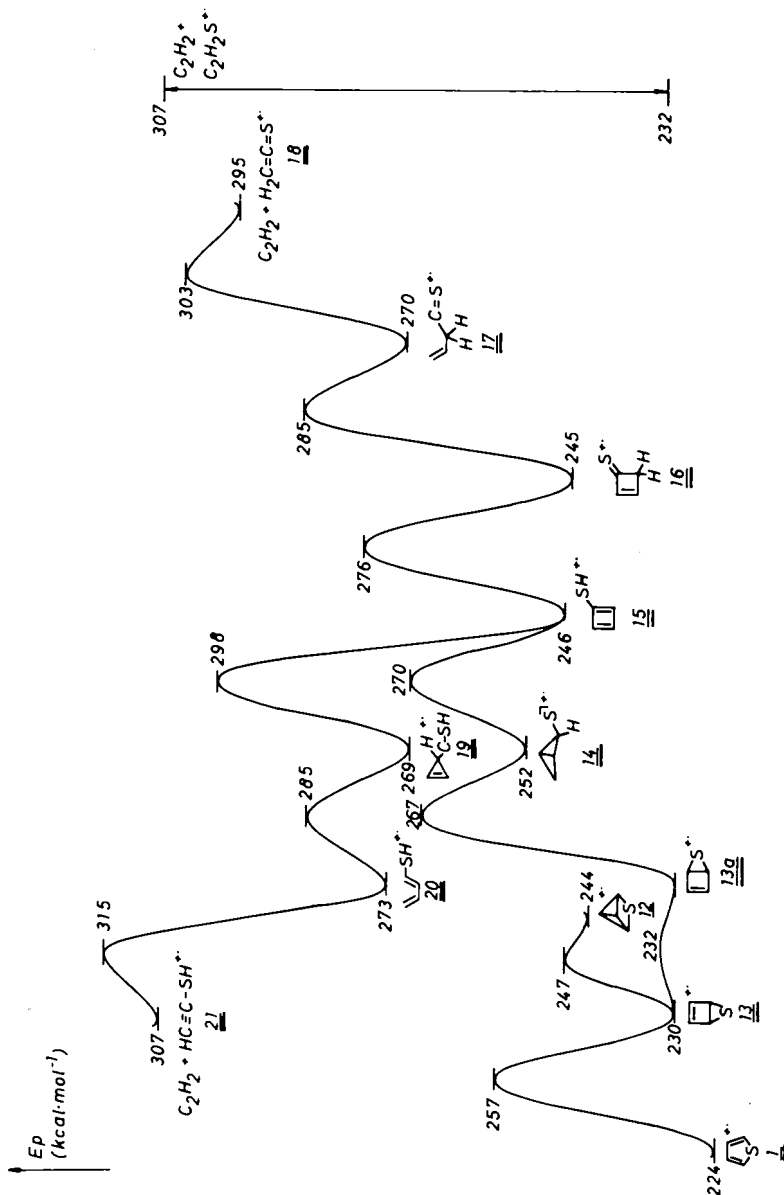
Die Frage nach dem Sinn und der Güte eines solchen Modells ist natürlich angebracht, und wir denken, daß die Qualität sich leicht daran messen läßt, wie weit Prognosen möglich sind. Zu diesem Zweck haben wir unter Benutzung der oben erhaltenen relativen Anteile der einzelnen Prozesse die Isotopenverteilung für die Acetylen-Abspaltung aus dem Isotopomeren **1a** berechnet und diese mit den experimentell ermittelten Daten verglichen. Wie die in Tab. 2 aufgeführten Ergebnisse belegen, ist die Übereinstimmung als recht befriedigend anzusehen.

Tab. 2. Berechnete und experimentell ermittelte $^{13}C/^{12}C$ -Isotopenverteilungen bei der Acetylen-Eliminierung aus $1a^{+\cdot}$ (die in Klammern angegebenen Zahlen beziehen sich auf Zerfälle im 1. feldfreien Bereich, die übrigen auf jene, die im 2. feldfreien Bereich stattfinden)

Acetylen	Berechnet (siehe Text)	Exp. Resultat
$^{13}C_2H_2$	18.9 (18.8)	18.1 (19.2)
$^{13}C^{12}CH_2$	62.2 (62.4)	62.0 (60.3)
$^{12}C_2H_2$	18.9 (18.8)	19.9 (20.5)

Weitere Informationen zur Gasphasenchemie reaktiver Thiophen-Radikalkationen liefert die MINDO/3-Analyse der Energiehyperfläche (Schema 3)²¹⁾. Aus ihr folgt, daß die Isomerisierung **1** \rightarrow **13** ca. 33 kcal \cdot mol⁻¹ erfordert; die "Merry-go-round"-Um-

Schema 3. Isomerisierungs- und Zerfallswege (MINDO/3) von **1**. Die durch den vertikalen Doppelpfeil verknüpften ΔH_f° -Werte (232.1 bzw. 307.2 kcal · mol⁻¹) wurden Lit. 8) entnommen






lagerung hat eine (berechnete) Aktivierungsenergie von $< 1 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$. Während der Tricyclus **12** einwandfrei lokalisiert und sein Reaktionsweg (via **13**) mit einer Aktivierungsenergie von $17 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ (bezogen auf **13**) klar zu analysieren war, gelang es uns nicht, das pyramidale Kation **11** sauber zu charakterisieren und seine Vorläufer zu definieren. Es zeigte sich, daß **11** ($\Delta H_f^\circ \approx 229 - 231 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) in einem sehr flachen

Minimum vorliegt; Variation des Abstandes zwischen dem apikalen Schwefel und den C-Atomen der Basis ergibt diverse lokale Minima mit unterschiedlichen S-C-Abständen, die aber für die vorliegende Diskussion ohne Belang sind.

Wie verläuft die Dissoziation von **1** zu C_2H_2 und $C_2H_2S^{++}$? Nach der MINDO/3-Rechnung gibt es zwei Reaktionswege. Der erste, energetisch um ca. $12 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ günstigere, geht von **13** aus und enthält eine Folge komplexer H-Wanderungen und Skelettlagerungen; er führt letzten Endes zu Acetylen und dem Radikalkation des Thioketens **18**^{26,27}. Der energetisch ungünstigere Weg setzt an der Zwischenstufe **15** an, die nach Ringkontraktion (**15** → **19**) und Ringöffnung (**19** → **20**) letzten Endes C_2H_2 und ionisiertes Mercaptoacetylen (**21**) liefert. Welchem Weg ist der Vorzug zu geben? Die sehr eleganten kinetischen und thermochemischen Untersuchungen von *Butler* und *Baer*⁸) ergeben, daß der Übergangszustand der Dissoziation von **1** eine Bildungsenthalpie von $307 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ besitzt; ferner legen *Rice-Ramsperger-Kassel-Marcus* (RRKM)-Rechnungen nahe, daß sowohl dieser Übergangszustand als auch das resultierende $C_2H_2S^{++}$ -Ion „linear“ sein sollten. Dies trifft natürlich sowohl für die Produktionen **18** und **21** als auch die ihnen unmittelbar vorangehenden Übergangszustände zu (**17** → **18** bzw. **20** → **21**). Die MINDO/3-Analyse favorisiert wohl die Bildung von ionisiertem Thioketen (**18**), aber wie wir in der Einleitung bereits feststellten, sollte das Ergebnis einer semi-empirischen MO-Rechnung nicht überbewertet werden. Eine Auskunft liefert das Experiment. Aus den Thermolyseuntersuchungen und Rechnungen von *Bock*^{26,27}) ist bekannt, daß die H_2S -Abspaltung aus Dithioessigsäure (**22**) wie auch die von N_2 aus 1,2,3-Thiadiazol (**23**) zu Thioketen (**18**) führen. Wir haben diesen Befund ausgenutzt, um in einem Stoßaktivierungs(CA)-Massenspektrometrie-Experiment unter MSMS-Bedingungen^{28,29}) die Frage nach der Struktur der $C_2H_2S^{++}$ -Ionen zu klären. Wie aus Tab. 3 hervorgeht, stimmen die CA-Massenspektren der aus **22** und **23** erzeugten $C_2H_2S^{++}$ -Ionen innerhalb der Fehlergrenzen mit den durch C_2H_2 -Abspaltung aus metastabilen Thiophen-Radikalkationen erzeugten $C_2H_2S^{++}$ -Ionen überein. Daraus schließen wir, daß bei der C_2H_2 -Abspaltung aus **1** das Radikalkation des Thioketens (**18**) und nicht das des Mercaptoacetylens (**21**) entsteht.

Tab. 3^{a)}. CA-Massenspektren von $C_2H_2S^{++}$ -Ionen, erzeugt aus metastabilem **1**, Dithioessigsäure (**22**) (H_2S -Verlust) und 1,2,3-Thiadiazol (**23**) (N_2 -Verlust)

CA-Fragmente <i>m/z</i>	Vorläufer		
	 1	 22	 23
57*	210	438	267
56*	68	74	68
45	51	50	53
44	29	29	26
32	20	20	2†

^{a)} Die in % angegebenen Intensitäten sind bezogen auf $\sum_{32}^{45} = 100\%$. Von der Normierung ausgeschlossen sind die rel. Intensitäten jener Ionen, die auch unimolekular entstehen (*).

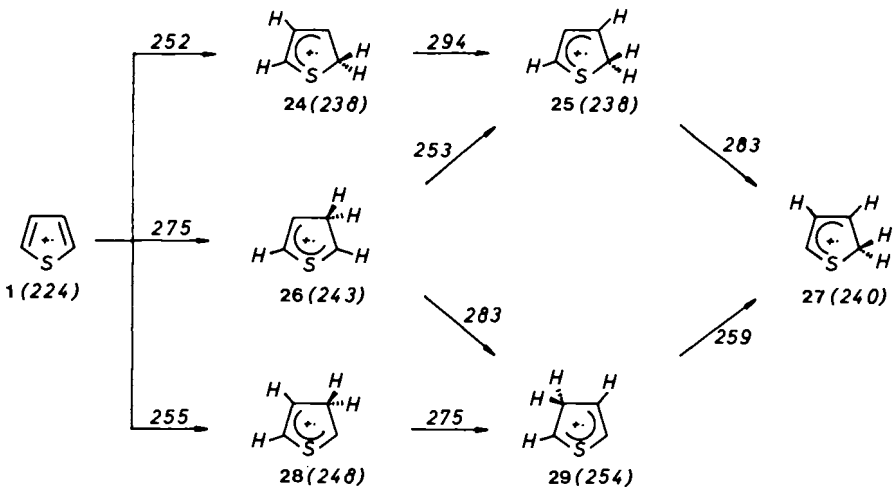
Was den Wasserstoffpositionsverlust betrifft, so können wir die von *Williams*²⁾ gemachte Beobachtung bestätigen, daß ein vollständiges H-Scrambling vorliegt. Wie aus den in Tab. 4 für [2,5-D₂]- bzw. [3,4-D₂]Thiophen (**1e** bzw. **1g**) zusammengestellten Daten hervorgeht, werden C₂D₂, C₂HD und C₂H₂ in einem Verhältnis eliminiert, wie es bei einem kompletten Positionsverlust zu erwarten ist (1 : 4 : 1). Erwähnenswert ist, daß auch bei der Abspaltung von C₂H₂ im Verhältnis zu C₂D₂ ein Isotopieeffekt von ca. 1.2 auftritt.

Tab. 4. D/H-Isotopenverteilung in % bei der Acetylen-Abspaltung aus den M⁺-Ionen von **1e** und **1g** (MIKES-Methode, 2. feldfreier Bereich; die in Klammern angegebenen Zahlen beziehen sich auf Zerfälle im 1. feldfreien Bereich)

Acetylen	1e	Vorläufer 1g	Berechnet für H/D-Scrambling
C ₂ D ₂	15.1 (15.9)	15.0 (15.9)	16.7
C ₂ HD	66.3 (66.7)	66.9 (66.8)	66.6
C ₂ H ₂	18.6 (17.4)	18.1 (17.3)	16.7

Die MINDO/3-Analyse (Schema 4) ergibt für das H-Scrambling mehrere mögliche Reaktionswege. Gemeinsam ist allen, daß sie über Übergangszustände verlaufen, die unterhalb der Dissoziationsschwelle von ca. 310 kcal · mol⁻¹ liegen.

Schema 4. Reaktionswege zum H-Scrambling (MINDO/3; Energie in kcal · mol⁻¹). Die an den Reaktionspfeilen angebrachten Zahlen entsprechen den ΔH_f^\ddagger -Werten der jeweiligen Übergangszustände



Für die Förderung dieser Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie*, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* (Projekt Schw 221/6-3) und der *Gesellschaft von Freunden der Technischen Universität Berlin*. Besonderer Dank gilt den Herren Dipl.-Chem. *T. Weiske*, TU Berlin, und *R. H. Bateman*, Vacuum Generators Altrincham, für die Durchführung vieler Spezialmessungen. Dr. *D. Stahl*, EPF Lausanne, und Dr. *J. K. Terlouw*, Universität Utrecht, sind wir

für Kontrollexperimente zu großem Dank verpflichtet und dem Rechenzentrum der TU Berlin für die Benutzung der Rechananlage.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Bruker WH 400, Lösungsmittel CDCl₃, Tetramethylsilan (TMS) als interner Standard (δ -Skala). – Massenspektren: Varian MAT 44/Datensystem SS 200; Ionisierungsenergie 70 eV. – MIKE-Spektren: Massenspektrometer Varian MAT 311 A, Ionisierungsenergie 70 eV, Emissionsstrom 1 mA, Beschleunigungsspannung 3 kV, Temperatur der Ionenquelle 220 °C, indirekte Probenzufuhr. Die Spektrenregistrierung erfolgte über einen Vielkanalanalysator durch Mittelwertbildung (für Zerfälle im 2. feldfreien Bereich wurden ca. 100 Spektren und für solche im 1. feldfreien Bereich mindestens 20 Spektren gemittelt. Für Details siehe Lit.³⁰⁾).

3-Phenyl-[1,2-¹³C₂]propionsäure (3a): Aus 3.83 g (20.5 mmol) 1-Brom-2-phenyl-[1-¹³C]ethan (**2**)³¹⁾ und 0.54 g (22.5 mmol) Mg in 25 ml absol. Ether wurde bei Raumtemp. eine Grignardlösung bereitet und mit ¹³CO₂ (aus 4 g Ba¹³CO₃/konz. H₂SO₄) carboxyliert. Nach üblichem Aufarbeiten wurden 2.5 g **3a** erhalten (83%). – ¹H-NMR: δ = 2.69 (dq, breit, J = 130 und 7.5 Hz; 2H), 2.96 (qd, breit, J = 7.5 und 4 Hz; 2H), 7.2–7.3 (m; 5H). – MS: m/z = 152 (M⁺, 26%), 105 (50), 91 (100).

1,4-Dibrom-[1,2-¹³C₂]butan (4a): Durch eine Lösung von 2.53 g (16.6 mmol) **3a** in 160 ml Eisessig/16 ml H₂O/60 ml Essigsäure-ethylester wurde bei 0 °C 12 h Ozon geleitet (Durchfluß 60 l/h; 0.4 A)^{32,33)}. Anschließend wurden 30 ml H₂O₂ (30%) zugesetzt und nach 12 h Rühren bei Raumtemp. die Peroxide bei 0–10 °C mit einer gesättigten NaHSO₃-Lösung langsam zerstört. Die Lösungsmittel wurden im Ölpumpenvakuum entfernt, der feste Rückstand wurde in wenig Wasser gelöst und die Lösung über Nacht kontinuierlich mit Ether extrahiert. Die etherische Phase wurde eingengt und mit CH₂N₂-Lösung umgesetzt. Der resultierende Diester wurde direkt mit LiAlH₄ reduziert und das Diol, nach Hydrolyse mit verd. Salzsäure, mit Ether kontinuierlich extrahiert. Nach Abziehen des Ethers wurde der Rückstand mit 8 g 63proz. HBr-Lösung 2 h auf 120 °C erhitzt. Übliches Aufarbeiten lieferte nach Destillation im Kugelrohr (Sdp. 95 °C/15 Torr) 2.0 g **4a** (55%, bezogen auf **3a**). – ¹H-NMR: δ = 2.04 (dm, J = 124 Hz; 2H), 2.04 (m; 2H), 3.45 (dm, J = 150 Hz; 2H), 3.45 (td, J = 6.5 und 4.5 Hz; 2H). – MS: m/z = 220, 218, 216 (M⁺, 1%), 137, 139 (38, 38), 57 (100).

Tetrahydro-[2,3-¹³C₂]thiophen (5a): Eine Lösung von 3.3 g (13.7 mmol) Na₂S · 9 H₂O und 0.29 g Adogen® wurde mit 2.0 g (9.17 mmol) **4a** in 6 ml CH₂Cl₂ versetzt und bei Ausschluß von Licht 2.5 Tage bei Raumtemp. gerührt³⁴⁾. Anschließend wurden die Phasen getrennt, die H₂O-Phase wurde mit CH₂Cl₂ extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit H₂O gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, das organische Lösungsmittel wurde vorsichtig durch eine Spaltrohrdestillation abgetrennt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert, Sdp. 125 °C. Ausb. 0.80 g (95%). – ¹H-NMR: δ = 1.94 (m; 2H), 1.94 (dm, J = 130 Hz; 2H), 2.83 (tdd, J = 6 und 4 und 2 Hz; 2H), 2.83 (dm, J = 140 Hz; 2H).

[2,3-¹³C₂]Thiophen (1a): 100 mg **5a**, 0.56 g (2.5 mmol) 2,3-Dichlor-5,6-dicyanbenzochinon (DDQ) und 1.5 ml absol. *m*-Xylol wurden 2 h auf 115 °C erhitzt³⁵⁾. Um das Thiophen vom ausfallenden Hydrochinon abzutrennen, wurde das Reaktionsgemisch nach Abkühlen im Hochvakuum destilliert (Vorlage mit flüssigem N₂ kühlen). Ausb. 91 mg (> 98%). – ¹H-NMR: δ = 7.15 (m; 1H), 7.15 (dm, J = 170 Hz; 1H), 7.35 (m, 1H), 7.35 (dm, J = 185 Hz; 1H). – ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 125.1 (d, J = 63.3 Hz; C- α), 126.9 (d, J = 63.3 Hz; C- β). – MS: m/z = 86 (M⁺, 100%), 59 (76), 58 (33), 46 (44), 45 (49), 41 (37), 40 (68).

3-Phenyl-[1,3-¹³C]₂propionsäure (3b): Zu 44 mmol Lithium-diisopropylamid (LDA) in 20 ml absol. THF wurde bei 0 °C die Lösung von 2.66 g (20 mmol) (Trimethylsilyl)-[1-¹³C]essigsäure (**6a**)³⁶ in 20 ml THF getropft. Nach 30 min Rühren wurde die Lösung von 3.37 g (19.6 mmol) [α -¹³C]Benzylbromid in 10 ml THF zugetropft und anschließend 12 h bei Raumtemp. gerührt³⁷. Das Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegeben, mit 10proz. Salzsäure angesäuert und die 3-Phenyl-2-(trimethylsilyl)-[1,3-¹³C]₂propionsäure mit Ether extrahiert. Zur Abspaltung des Trimethylsilylrestes wurde der Ether abgezogen, der Rückstand 30 min mit konz. Salzsäure gerührt, mit Wasser verdünnt und mit Ether extrahiert. Aus der organischen Phase wurden nach Alkalisichmachen, Ansäuern und erneutem Ausethern 2.05 g (69%) **3b** erhalten. – ¹H-NMR: δ = 2.7 (m; 2H), 2.97 (dtd, J = 128, 7.5 und 4 Hz; 2H), 7.2–7.3 (m; 5H). – MS: m/z = 152 (M^{+} , 23%), 105 (46), 92 (100).

1,4-Dibrom-[1,3-¹³C]₂butan (4b), Tetrahydro-[2,4-¹³C]₂thiophen (5b) und [2,4-¹³C]₂Thiophen (1b) wurden wie die entsprechenden Isotopomeren **4a**, **5a** und **1a** hergestellt. – **4a**: ¹H-NMR: δ = 2.03 (m; 2H), 2.03 (dm, J = 128 Hz; 2H), 3.44 (td, J = 6.5 und 2.5 Hz; 2H), 3.44 (dtd, J = 151, 6.5 und 5 Hz; 2H). – MS: m/z = 220, 218, 216 (M^{+} , 1%), 139, 137 (40, 40), 57 (100). – **5b**: ¹H-NMR: δ = 1.94 (m; 2H), 1.94 (d quint. d, J = 131, 6.5 und 4 Hz; 2H), 2.83 (tdd, J = 6.5, 3 und 1.5 Hz; 2H), 2.83 (dtd, J = 142, 6.5 und 4 Hz; 2H). – **1b**: ¹H-NMR: δ = 7.13 (m; 1H), 7.13 (dm, J = 170 Hz; 1H), 7.35 (m; 1H), 7.35 (dm, J = 180 Hz; 1H). – ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 125.2 (s; C- α), 126.9 (s; C- β). – MS: m/z = 86 (M^{+} , 100%), 59 (84), 46 (33), 45 (35), 41 (23), 40 (28).

*1,4-Dibrom-[1,4-¹³C]₂butan (4c)*³³: Aus 2.46 g (24.4 mmol) Diisopropylamin in 20 ml absol. THF und 15.2 ml (24.4 mmol) Butyllithium (1.6 m in Hexan) wurde bei 0 °C LDA hergestellt. Anschließend wurden bei –78 °C die Lösung von 2.58 g [1-¹³C]Essigsäure-*tert*-butylester (**7**) in 4 ml THF und nach 10 min Rühren innerhalb 30 min die Lösung von 2.8 g (11.1 mmol) Iod in 4 ml THF zugetropft³⁸. Es wurde 45 min bei –78 °C und anschließend 2 h bei Raumtemp. gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in gesätt. NH₄Cl-Lösung gegeben und die wäßrige Phase mehrfach ausgeethert. Nach Trocknen und Eindampfen im Rotationsverdampfer erhielt man 2.46 g des Di-*tert*-butylesters von [1,4-¹³C]₂Bernsteinsäure (**8**) als blaßgelbes Öl [¹H-NMR: δ = 2.48 (d; J = 2 Hz; 4H), 1.44 (s; 18H)]. Der Reduktion von **8** mit LiAlH₄ folgte die Umsetzung des Diols mit HBr (analog **3a** → **4a**); es wurden 0.93 g **4c** erhalten (38%, bezogen auf **7**). – ¹H-NMR: δ = 2.03 (m; 4H), 3.44 (dm, J = 151 Hz; 4H).

Tetrahydro-[2,5-¹³C]₂thiophen (5c)^{4,5} und *[2,5-¹³C]₂Thiophen (1c)*^{4,5} wurden analog zu **5a**, **b** bzw. **1a**, **b** hergestellt. **5c**: ¹H-NMR: δ = 1.93 (m; 4H), 2.83 (dm, J = 141 Hz; 4H). – **1c**: ¹H-NMR: δ = 7.13 (m; 2H), 7.35 (dm, J = 180 Hz; 2H). – ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 125.2 (s; C- α). – MS: m/z = 86 (M^{+} , 100%), 60 (26), 59 (51), 58 (24), 46 (40), 45 (14), 40 (51).

1,4-Dibrom-[2,3-¹³C]₂butan (4d) wurde nach Schema 1 aus [α -¹³C]Benzylbromid (**9**) über 1,2-Diphenyl-[1,2-¹³C]₂ethan (**10**) nach Lit.³³ hergestellt. – ¹H-NMR: δ = 2.04 (dm, J = 125 Hz; 4H), 3.45 (m; 4H). – MS: m/z = 220, 218, 216 (M^{+} , 1%), 139, 137 (52, 52), 138, 136 (40, 40), 57 (100).

Tetrahydro-[3,4-¹³C]₂thiophen (5d) und [3,4-¹³C]₂Thiophen (1d) wurden analog zu **5a** – **c** bzw. **1a** – **c** hergestellt. – **5d**: ¹H-NMR: δ = 1.93 (dm, J = 128 Hz; 4H), 2.83 (m; 4H). – **1d**: ¹H-NMR: δ = 7.13 (dm, J = 170 Hz; 2H), 7.35 (m; 2H). – ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 126.9 (s; C- β). – MS: m/z = 86 (M^{+} , 100%), 60 (20), 59 (73), 58 (52), 45 (74), 41 (50), 39 (32).

*[2,5-*D*₂]Thiophen (1e)* (D_2 = 92%; D_1 = 8%), *[2,3,4,5-*D*₄]Thiophen (1f)* (D_4 = 92.5%, D_3 = 7.5%) und *[3,4-*D*₂]Thiophen (1g)* (D_3 = 3.9%, D_2 = 91.5%, D_1 = 4.5%) wurden durch H/D-Austausch nach Lit.³⁹ hergestellt.

- 1) Umfassende Literaturhinweise bei *H. Thies, H. Halim und H. Schwarz*, Chem. Ber. **116**, 2015 (1983).
- 2) *D. H. Williams, R. G. Cooks, J. Ronayne und S. W. Tam*, Tetrahedron Lett. **1968**, 1777.
- 3) *H. Wynberg, R. M. Kellogg, H. Van Driel und G. E. Berghuis*, J. Am. Chem. Soc. **89**, 3501 (1967).
- 4) *A. S. Siegel*, Tetrahedron Lett. **1970**, 4113.
- 5) *F. De Jong, H. J. M. Sinnige und M. J. Janssen*, Org. Mass Spectrom. **3**, 1539 (1970).
- 6) *W. D. Weringa, H. J. M. Sinnige und M. J. Janssen*, Org. Mass Spectrom. **5**, 1399 (1971).
- 7) *M. E. Rennekamp, W. O. Perry und R. G. Cooks*, J. Am. Chem. Soc. **94**, 4985 (1972).
- 8) *J. J. Butler und T. Baer*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 6764 (1980).
- 9) Übersicht: *R. F. Childs*, Tetrahedron **38**, 567 (1982).
- 10) *M. J. S. Dewar und D. Landman*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 2446 (1977).
- 11) MIKES = Akronym für Mass Analyzed Ion Kinetic Energy Spectroscopy; zur Methode siehe *K. Leusen und H. Schwarz*, Mass Spectrom. Rev. **1983**, 77, und dort zit. Literatur.
- 12) Für viele Beispiele siehe *Y. Apeloig, B. Ciommer, G. Frenking, M. Karni, A. Mandelbaum, H. Schwarz und A. Weisz*, J. Am. Chem. Soc. **105**, 2186 (1983).
- 13) Für einen detaillierten Vergleich verschiedener semi-empirischer und ab initio-MO-Verfahren siehe *Y. Apeloig, M. Karni, B. Ciommer, G. Depke, G. Frenking, S. Meyn, J. Schmidt und H. Schwarz*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc., im Druck.
- 14) *H. Franke*, Dissertation D83, Technische Universität Berlin 1983.
- 15) Übersicht über pyramidale Kationen: *H. Schwarz*, Angew. Chem. **93**, 1046 (1981); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **20**, 991 (1981).
- 16) Es sollte erwähnt werden, daß der "Merry-go-round"-Mechanismus⁹⁾ **13** \rightleftharpoons **13a** zur Erklärung der Automerisierung von neutralem Perfluortetramethylthiophen herangezogen wurde¹⁷⁻¹⁹⁾. Neutrale Derivate von Thiabicyclo[2.1.0]penten **13** wurden auch für die Phototransposition von Cyanthiophen diskutiert²⁰⁾.
- 17) *J. A. Ross, R. P. Seiders und D. M. Lemal*, J. Am. Chem. Soc. **98**, 4325 (1976).
- 18) *C. H. Bushweller, J. A. Ross und D. M. Lemal*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 629 (1977).
- 19) *J. P. Snyder und T. A. Halgreen*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 2861 (1980).
- 20) *J. A. Barltrop, A. C. Day und E. Irving*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 881, 967.
- 21) Auf eine Wiedergabe der gesamten Geometrie- und Ladungsdetails wie auch eine weiterführende Diskussion der MO-Befunde wird aus Platzgründen verzichtet. Die Daten sind auf Anfrage von den Autoren erhältlich. Die Geometrien von Übergangszuständen und stationären Punkten (Minima) wurden vollständig optimiert und unter Anwendung der bekannten Kriterien²²⁻²⁵⁾ rigoros charakterisiert.
- 22) *M. J. D. Powell*, Comput. J. **7**, 303 (1965).
- 23) *J. N. Murrell und K. J. Laidler*, Trans. Faraday Soc. **64**, 371 (1978).
- 24) *J. W. McIver*, Acc. Chem. Res. **7**, 72 (1974).
- 25) *D. Poppinger*, Chem. Phys. Lett. **35**, 550 (1975).
- 26) *H. Bock, B. Solouki, G. Bert und P. Rosmus*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 1663 (1977).
- 27) *P. Rosmus, B. Solouki und H. Bock*, Chem. Phys. **22**, 453 (1977).
- 28) Übersicht: *H. Schwarz*, Nachr. Chem. Tech. Lab. **29**, 687 (1981).
- 29) Das MSMS-Experiment wurde an einem Triple-Massenspektrometer ZAB-3F bei der Firma Vacuum Generators, Altrincham, durchgeführt.
- 30) *T. Weiske und H. Schwarz*, Chem. Ber. **116**, 323 (1983).
- 31) *Y. Apeloig, W. Franke, Z. Rappoport, H. Schwarz und D. Stahl*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2770 (1981).
- 32) *R. Criegee und H. Höver*, Chem. Ber. **93**, 2521 (1960).
- 33) *W. Franke, H. Schwarz, H. Thies, J. Chandrasekhar, P. v. R. Schleyer, W. J. Hehre, M. Saunders und G. Walther*, Chem. Ber. **114**, 2808 (1981).
- 34) *M. Lancaster und D. J. H. Smith*, Synthesis **1982**, 582.
- 35) *E. A. Viktorova, A. A. Freger und L. M. Petrova*, Tezisy Dokl. Nauchm. Sess. Khim. Tekhnol. Org. Soedin. Sery Sernistykh Neftei, 13 th. **1974**, 290 [Chem. Abstr. **85**, 159801 p (1976)].
- 36) *H. Thies, W. Franke und H. Schwarz*, Synthesis **1982**, 587.
- 37) *P. A. Grieco, C. L. J. Wang und S. D. Burke*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1975**, 537.
- 38) *N. Petraghani und M. Yonashiro*, Synthesis **1982**, 521.
- 39) *R. M. Dawson und R. G. Gillis*, Aust. J. Chem. **25**, 1321 (1972).

[379/83]