anderen Bromierungsvorhaben von großem Nutzen sein. Dies trifft u. a. für die Bromierung von Halogenderivaten des Cyclopenten-(1)-dion-(3.5) zu, über die an anderer Stelle berichtet wird ⁴.

1.2.3.4-Tetrachlor-cyclopentadien-(1.3) reagiert mit elementarem Brom in unpolaren und in polaren Lösungsmitteln (selbst in Propylencarbonat) stets unter Bildung von 1.2.3.5-Tetrachlor-3.5-dibrom-cyclopenten-(1) ⁵. Mit *N*-Bromsuccinimid bildet sich in siedendem Tetrachlorkohlenstoff gleichfalls das Additionsprodukt neben beträchtlichen Mengen von dimerem Tetrachlor-cyclopentadien. In Propylencarbonat erfolgt jedoch schon bei Raumtemperatur eine rasche Reaktion an der Methylengruppe. Versuche das so in nahezu quantitativer Ausbeute erhältliche 1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-dibrom-cyclopentadien-(1.3) durch Umhalogenierung von Perchlor-cyclopentadien mit Bromwasserstoff-Eisessig darzustellen, waren erfolglos, obwohl diese Verbindung anderen nucleophilen Austauschreaktionen bekanntlich leicht zugänglich ist ⁶.

1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-dibrom-cyclopentadien gibt wie Perchlor-cyclopentadien Diels-Alder-Reaktionen, wenn auch weniger leicht als dieses. Aluminiumchlorid bewirkt in siedendem Tetrachlorkohlenstoff einen raschen Br → Cl-Austausch mit anschließender Dimerisation des Perchlor-cyclopentadiens.

Arbeitsvorschriften

1.2.3.4-Tetrachlor-5.5-dibrom-cyclopentadien-(1.3)

2,04 g Tetrachlorcyclopentadien ⁵ (0,01 Mol) werden in 25 cm³ Propylencarbonat bei Raumtemperatur unter gutem Schütteln und zeitweiligem Kühlen portionsweise

mit 3,6 g (0,02 Mol) *N*-Bromsuccinimid versetzt, wobei man jeweils die Beendigung der Reaktion abwartet. Anschließend wird noch 5 Min. auf 70° erwärmt und dann über Nacht bei Raumtemperatur stehengelassen. Der Ansatz wird in Wasser gegossen und 4 Stdn. mechanisch gerührt. Dabei setzt sich ein gelbbraunes, schweres Öl ab, das man abtrennt, in wenig Äther aufnimmt und mit Natriumsulfat trocknet. Bei der darauffolgenden Vakuumdestillation unter 0,1 mm Druck gehen mit dem Vorlauf noch geringe Reste von Propylencarbonat über. Nach mehrmaligem Fraktionieren siedet das reine Produkt bei 80–83°/0,08–0,1 mm. Rohausbeute 3,45 g (95% d. Th.). Gelbbraunes, viskoses Öl von charakteristischem Geruch. $n_D^{20} = 1,6135$.

C ₅ Br ₂ Cl ₄ (361,7)	Ber.	C 16,60	H 0,00	Cl+Br 83,40.
	Gef.	C 16,65	H 0,00	Cl+Br 83,15.

Bicyclo-[2.2.1]-1.4.5.6-tetrachlor-7.7-dibrom-hepten-(5)-dicarbonsäure-(2.3)

Eine Mischung von 3,62 g (0,01 Mol) Tetrachlor-dibromcyclopentadien und der äquivalenten Menge Maleinsäureanhydrid (0,98 g) in 0,5 cm³ Toluol wird 15 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Das Lösungsmittel und die nicht umgesetzte Halogenverbindung werden mit Wasserdampf abgetrieben, worauf die zurückbleibende Dicarbonsäure beim Erkalten erstarrt. Sie läßt sich durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Wasser unter Zusatz von Aktivkohle reinigen. Rohausbeute 1,7 g (35,5% d. Th.). Feine farblose Nadelchen, die sich bei etwa 250° zersetzen.

C₉H₄Br₂Cl₄O₄ (477,8)

Ber.	C 22,62	H 0,84	Cl+Br 63,20.
Gef.	C 22,78	H 0,94	Cl+Br 62,45.

⁴ A. ROEDIG u. H. ZIEGLER, Chem. Ber., im Druck.

⁵ Siehe auch A. ROEDIG u. L. HÖRNIG, Chem. Ber. **88**, 2003 [1955].

⁶ E. T. McBEE u. Mitarb., Ind. Eng. Chem. **39**, 415 [1947]; J. Amer. chem. Soc. **71**, 946 [1949]; **77**, 86, 88, 385 [1955]; R. RIEMSCHEIDER, Z. Naturforschg. **11 b**, 172 [1956].

Untersuchungen an Organoselen-Verbindungen II

Vergleich der Nucleophilie isologer aryl-aliphatischer Sulfide und Selenide

VON JÜRGEN GOSSELCK UND HARRY BARTH

Chemisches Institut der Justus Liebig-Universität Gießen
(Z. Naturforschg. **16 b**, 280–281 [1961]; eingegangen am 10. Januar 1961)

Im Vergleich zu isologen Schwefelverbindungen zeigen Dialkyl- und Aryl-alkyl-selenide erwartungsgemäß eine erhöhte Tendenz, Lewis-Säuren unter Oniumsalzbildung am Heteroatom anzulagern.

Dieses unterschiedliche nucleophile Verhalten haben wir benutzt, um die am Schwefel und Selen auftretenden Ladungsdichten miteinander zu vergleichen. Die Verwendung arylsubstituierter Sulfide und Selenide sollte darüber hinaus Aussagen über die Beeinflussung

der Ladungsdichte durch elektronenanziehende oder -abstoßende Gruppen ermöglichen.

Es wurden daher eine Reihe *m*- und *p*-substituierter Phenyl-methyl-sulfide und -selenide (I) nach teils neuen, teils bekannten Verfahren dargestellt und ihre Reaktion mit Dimethylsulfat, die zur Bildung von Phenyl-dimethylsulfonium- bzw. -selenoniumsalzen (II) führt, kinetisch verfolgt.

Die hierbei beobachteten Reaktionsgeschwindigkeiten sind als relative Maßzahlen für die Nucleophilie der Heteroatome anzusehen. Die formal der Menschutkin'schen Reaktion ¹ entsprechende Umsetzung verlief innerhalb des interessierenden Gebietes nach dem Zeitgesetz der zweiten Ordnung, so daß sich die *k*-Werte nach der Gleichung $k = \frac{1}{t} \frac{x}{a(a-x)}$ bestimmen ließen.

¹ N. MENSCHUTKIN, Z. physik. Chem. **5**, 589 [1890].

Substanz	log <i>k</i> Thioäther	log <i>k</i> Selenoäther
H-(S, Se)	0,75580-3	0,37520-2
(<i>p</i>) OCH ₃ - (S, Se)	0,08782-2	0,65319-2
(<i>p</i>) CH ₃ - (S, Se)	0,98031-3	0,56058-2
(<i>p</i>) Cl- (S, Se)	0,26875-3	0,95666-3
(<i>m</i>) Cl- (S, Se)	0,06322-3	0,74967-3
(<i>m</i>) NO ₂ - (S, Se)	0,49449-4	—
(<i>p</i>) NO ₂ - (S, Se)	0,23150-4	0,15155-3

Tab. 1. log *k*-Werte der Oniumsalzbildung von Phenyl-methylsulfiden und -seleniden mit Dimethylsulfat.

Man erkennt, daß die log *k*-Werte der Selenverbindungen innerhalb der durch die Versuchsreihen erfaßten Zeitintervalle zwischen 0,5654 und 0,9200 Einheiten höher als die der isologen Schwefelverbindungen liegen. Unter den Bedingungen der Reaktion erreichen die Ausbeuten nach 100 Min. bei dem unsubstituierten Selenid das *Doppelte*, beim *p*-Chlor-substituierten Selenid fast das *Vierfache* der Schwefelverbindungen.

Es wurde eine Methode standardisiert, bei der unter reproduzierbaren Bedingungen einzelne Meßreihen für die *k*-Wertbestimmung der verschiedenen Heteroäther ausgeführt wurden. Die Reaktionspartner, Heteroäther und Dimethylsulfat, lagen in äquivalenten Anfangskonzentrationen vor (*a* = 0,8403 Mol/l). Die Reaktionstemperatur betrug 45,2°, als Lösungsmittel erwies sich Benzylalkohol am geeignetsten. Da die entstehenden *Methosulfate* (II) sehr hygroskopische, schlecht isolierbare Verbindungen darstellen, wurden sie nach dem Abstoppen der Reaktion in die gut kristallisierenden *Reineckate* (III) überführt, die dann gravimetrisch bestimmt wurden. Die quantitative Überführung der Methosulfate in die Reineckate wurde bei jedem Heteroäther gesondert bestätigt.

Trägt man die log *k*-Werte gegen die Hammett-schen σ -Konstanten² auf, so resultieren nahezu parallel verlaufende Geraden.

Abb. 1. Abhängigkeit der log *k*-Werte von den Hammett-schen σ -Konstanten. [Die Steigung der Geraden (ρ) wurde nach der „Methode der kleinsten Fehlerquadrate“ ermittelt. ρ (Sulfide) = -1,14; ρ (Selenide) = -1,32.]

Hieraus geht hervor, daß die von der Hammett-Gleichung geforderte „linear free-energy relationship“ für beide Verbindungsklassen erfüllt ist. Ferner bringt die Parallelität der Geraden zum Ausdruck, daß die Nucleophilie beider Heteroäther eine *gleich* empfindliche Funktion ihrer elektronischen Wechselwirkung mit den Substituenten ist. Der Umstand, daß die *p*-Nitroverbindung des Sulfids etwas unterhalb der Geraden liegt, ist vielleicht auf einen entgegengesetzten mesomeren Effekt zwischen Substituent und Reaktionszentrum zurückzuführen³.

In Erweiterung einer früheren IR-Untersuchung des einen von uns⁴, die speziell einen Parallelismus der Substituenteneffekte bei Schwefel- und Selenisologen im *Grundzustand* aufzeigte, erweist die vorliegende kinetische Untersuchung, daß auch die *Freien Aktivierungsenergien* isolomer Schwefel- und Selenäther dem *gleichen* Einfluß durch Substituenten-Effekte unterliegen.

Dem Direktor des Chemischen Instituts der Universität Gießen, Herrn Professor Dr. F. KRÖHNKE, danken wir herzlich für die Förderung dieser Arbeit.

² L. P. HAMMETT, Trans. Faraday Soc. **34**, 156 [1938]; H. H. JAFFE, Chem. Reviews **53**, 191 [1953].

³ M. S. NEWMAN, „Steric Effects in Organic Chemistry“, John Wiley, N. Y. 1956, p. 576.

⁴ J. GOSSELCK, Z. Naturforschg., im Druck.