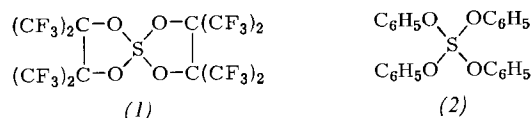


- [5] R. Aumann, Angew. Chem. 79, 900 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 879 (1967).
 [6] V. Kiener, Dissertation, Technische Hochschule München 1969.
 [7] W. F. Edgell, M. T. Yang, B. J. Bulkin, R. Bayer u. N. Koizumi, J. Amer. chem. Soc. 87, 3080 (1965).
 [8] W. F. Edgell u. B. J. Bulkin, J. Amer. chem. Soc. 88, 4839 (1966).
 [9] Messungen von Dr. A. Prox.

Tetraphenylorthosulfid

Von J. I. Darragh und D. W. A. Sharp^[*]

Bisher war als einziger Ester der orthoschwefligen Säure das aus Dinatrium-perfluorpinacolat und Schwefeltetrachlorid entstehende^[1] Perfluorpinacol-Derivat (1) bekannt. Es ist uns nun gelungen, durch Umsetzung von Phenoxyltrimethylsilan mit Schwefeltetrafluorid im Molverhältnis > 3 : 1 Tetraphenylorthosulfid (2) darzustellen.



Kleinere Molverhältnisse der Reaktanden ergaben analog Phenoxotrifluorochwefel (3) und Diphenoxodifluorochwefel (4) sowie Spuren von Triphenoxofluorochwefel (5). Die Zusammensetzung der Verbindungen (2), (3) und (4) wird durch die Elementaranalyse bestätigt; (5) konnte nur spektroskopisch charakterisiert werden. Der Ester (2) ist eine weiße, hygroskopische Festsubstanz, deren Hydrolyse zu Phenol und Diphenylsulfid führt.

Die Koordinationsverhältnisse des von vier O-Atomen umgebenen S^{IV}-Atoms in (2) sind deshalb interessant, weil sein nichtbindendes Elektronenpaar sterisch in Erscheinung treten sollte, wonach entweder eine trigonal-bipyramidale oder eine quadratisch-pyramidale Struktur zu erwarten ist. Das komplizierte ¹H-NMR-Spektrum von (2) läßt keine eindeutige Aussage über den räumlichen Bau des Moleküls zu. Hingegen entsprechen die ¹⁹F-NMR-Spektren (vgl. Tabelle) der Verbindungen (3), (4) und (5) weitgehend dem von SF₄^[2], für das mikrowellen-spektroskopisch eine trigonal-bipyramidale Anordnung der Liganden gefunden worden ist^[3]. Es ist bemerkenswert, daß — wie aus dem ¹⁹F-NMR-Spektrum hervorgeht — die F-Atome in (3) bei Raumtemperatur nicht äquivalent sind; denn bei früheren Untersuchungen monosubstituierter SF₄-Derivate wurde den F-Atomen Äquivalenz zugeschrieben^[4]. Die Spektren von (4) und (5) sind mit der Anordnung der F-Atome in diesen Molekülen an Spitzen einer trigonalen Bipyramide vereinbar. Aus diesen Befunden ist mit großer Wahrscheinlichkeit auch für (2) eine trigonal-bipyramidale Struktur abzuleiten, in der das einsame Elektronenpaar des Schwefels eine äquatoriale Position einnimmt.

¹⁹F-NMR-Daten von Schwefeltetrafluorid und seinen phenoxy-substituierten Derivaten (gemessen in CD₃CN; externer Standard CCl₃F).

	F _{axial} (ppm)	F _{äquatorial} (ppm)	J _{F—F} (Hz)
SF ₄	—116.4 [2]	—69.4 [2]	78 [2]
C ₆ H ₅ OSF ₃ (3)	—79.1 d	—30.5 t	67.7
(C ₆ H ₅ O) ₂ SF ₂ (4)	—67.4 s, breit		
(C ₆ H ₅ O) ₃ SF (5)	—70.8 s, breit		
(C ₆ H ₅ O) ₄ S (2)			

Eingegangen am 23. Oktober 1969 [Z 115]

[*] Dr. J. I. Darragh und Prof. Dr. D. W. A. Sharp
 Chemistry Department
 The University
 Glasgow, W. 2 (Großbritannien)

- [1] M. Allan, A. F. Janzen u. C. J. Willis, Canad. J. Chem. 46, 3671 (1968).
 [2] E. L. Muetterties u. W. D. Phillips, J. Amer. chem. Soc. 81, 1084 (1959).
 [3] W. M. Tolles u. W. D. Gwinn, J. chem. Physics 36, 1119 (1962).
 [4] W. A. Sheppard, J. Amer. chem. Soc. 84, 3058 (1962); G. C. Demitras u. A. G. MacDiarmid, Inorg. Chem. 6, 1903 (1967); K. Baum, J. Amer. chem. Soc. 91, 4594 (1969).

Zur Reinterpretation des einem nichtentarteten Zustand des Benzolradikal-Anions zugeschriebenen ESR-Spektrums^[***]

Von J. Kelm und K. Möbius^[*]

Köhnlein, Böldcker und Schindewolf^[1] beobachteten an durch Reduktion von Benzol mit Na—K-Legierung in Dimethoxyäthan/Tetrahydrofuran (DME/THF) erzeugten Lösungen von Benzol(–) oberhalb 0 °C ein 15-Linien-ESR-Spektrum, das sie aufgrund der Annahme, daß das ungepaarte Elektron das symmetrische Benzolorbital besetzt, interpretierten. Diese Beobachtung ist von besonderem Interesse, weil sie darauf hindeutet, daß Gegenionen die Orbitalentartung aufheben und das symmetrische MO stabilisieren könnten.

Wir versuchten, das 15-Linien-Spektrum zu reproduzieren, und stellten dabei fest, daß es nur auftritt, wenn das Lösungsmittel DME/THF mit LiAlH₄ getrocknet wird; das Spektrum tritt nicht auf, wenn man das Lösungsmittel allein mit Na—K-Legierung unter Hochvakuum trocknet (vgl. ^[1b,2]).

Wie Wormington und Bolton^[3] gelang es uns, jede der 15 Linien in eine Unterstruktur von mehr als 13 Komponenten aufzulösen. Versuche, diese Unterstruktur durch Hyperfeinstruktur(HFS)-Aufspaltungen von vier äquivalenten Alkali-metallionen zu simulieren, konnten nicht den schwachen Intensitätsabfall der Randlinien wiedergeben. Wormington und Bolton^[3] simulierten die Unterstruktur unter Annahme einer zusätzlichen HFS-Aufspaltung mit mindestens sieben weiteren Protonen.

Tabelle 1. g-Faktoren (unkorrigiert um Effekte 2. Ordnung) von Benzol(–) und X in Abhängigkeit von der Temperatur.

T (°C)	Benzol(–)	T (°C)	X
–32	2.002787	+25	2.002829
–64	2.002810	–30	2.002841
–84	2.002828	–70	2.002838

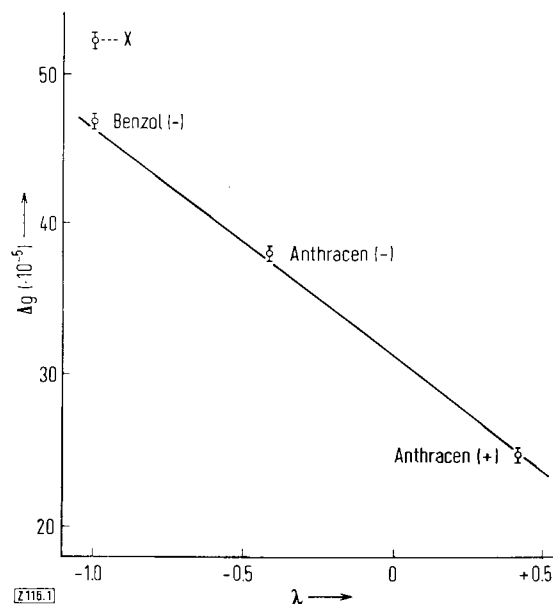


Abb. 1. Stonesche Gerade, Δg = f(λ).

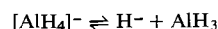
Wir stimmen deshalb mit diesen Autoren darin überein, daß das fragliche Radikal, im folgenden mit X bezeichnet, nicht Benzol(—) mit aufgehobener Entartung ist, sondern ein Folgeprodukt mit dem Lösungsmittel. Um diese These durch weitere Experimente zu erhärten, haben wir die g-Faktoren von Benzol(—) und von X (relativer Fehler ± 2.5 ppm) bei verschiedenen Temperaturen gemessen (zur Messung vgl. [4]); sie zeigen eine schwache, aber signifikante Temperaturabhängigkeit (Tabelle 1); für den Vergleich beider Radikale werden die Werte für ca. -30°C herangezogen (Abb. 1).

Nach Stone^[5] ist die Abweichung des g-Faktors vom Wert des freien Elektrons $g_0 = 2.002319$ eine lineare Funktion des Hückelschen Energiekoeffizienten λ des tiefsten halbbesetzten π -Orbitals. Für unsere Meßanordnung hat die Stonesche Gerade die analytische Form

$\Delta g = [(31.2 \pm 0.4) - (15.1 \pm 0.7)\lambda] \cdot 10^{-5}$ [6], wie durch Nachmessung der g-Faktoren von Anthracen(—) (2.002699) und Anthracen(+) (2.002566) verifiziert wurde.

Ordnet man das X-Spektrum einem nichtentarteten Zustand des Benzols(—) zu, so sollte sich $|\lambda|$ um ca. 0.07 verringern (dieser Abschätzung liegt eine Energieabsenkung des symmetrischen MOs um 500 cm^{-1} [7] und ein Resonanzintegral von -20 kcal/mol [8] zugrunde). Damit müßte der g-Faktor des X-Spektrums um ca. 5 ppm kleiner sein als der g-Faktor von Benzol(—). Das Gegenteil wird beobachtet (Tabelle und Abb. 1). Falls ein Alkalimetall-Ionenpaar vorliegt, sollte der g-Faktor noch kleiner sein [9]. Gegen die Annahme, es handle sich bei X um isoliertes Benzol(—)/Gegenion mit aufgehobener Entartung spricht neben den experimentellen Befunden (vgl. [3]) auch der Umstand, daß LiCl-Zusatz bei K/Na-vorbehandelten Lösungsmitteln das X-Spektrum nicht hervorbringt (obwohl die dann auftretende HFS im Septett „Kontakt“ nahelegt [10]). Der große g-Faktor von X widerspricht — wie der mißglückte Simulierungsversuch — der Annahme eines Ionenpaares und deutet vielmehr auf ein Folgeprodukt hin. Wäre das Radikal X ein reiner Kohlenwasserstoff, so sollte $|\lambda|$ ebenfalls kleiner sein als 1; ein derartiges Folgeprodukt sollte im Rahmen der Stoneschen Theorie einen kleineren g-Faktor haben als Benzol(—).

Wir nehmen an, daß das X-Spektrum auf ein bisher noch unbekanntes Folgeprodukt des Benzols(—) mit dem Lösungsmittel zurückgeht, dessen Bildung durch LiAlH_4 begünstigt wird, und bei dem das ungepaarte Elektron zu einem geringen Bruchteil in die p-Orbitale des Sauerstoffs delokalisieren kann. Es ist denkbar, daß auch Al-Kerne ($I = 5/2$, $\mu = 3.64\text{ m}_N$) zur HFS-Wechselwirkung in diesem Folgeprodukt beitragen, denn nach Paddock^[11] liegt in ätherartigen Lösungsmitteln ein Gleichgewicht



vor, wobei der Äther mit AlH_3 koordiniert und das Gleichgewicht nach rechts verschiebt; bei der Destillation findet man AlH_3 im Destillat [10, 11].

Eingegangen am 5. August, ergänzt am 14. Oktober 1969 [Z 116]

[*] Dipl.-Phys. J. Kelm und Priv.-Doz. Dr. K. Möbius [**] II. Physikalisches Institut der Freien Universität 1 Berlin 33, Boltzmannstraße 20

[**] Z. Zi.: Department of Chemistry University of California Riverside, Calif. 92502 (USA).

[***] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

[1] a) W. Köhnlein, K. W. Böldeker u. U. Schindewolf, Angew. Chem. 79, 318 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 360 (1967); b) K. W. Böldeker, G. Lang u. U. Schindewolf, Angew. Chem. 80, 998 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 954 (1968).

[2] G. L. Malinoski jr. u. W. H. Bruning, Angew. Chem. 80, 996 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 953 (1968).

[3] Pamela Wormington u. J. R. Bolton, Angew. Chem. 80, 997 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 954 (1968).

[4] E. Klein, K. Möbius u. H. Winterhoff, Z. Naturforsch. 22a, 1704 (1967).

- [5] A. J. Stone, Molecular Physics 6, 509 (1963); 7, 311 (1964).
[6] K. Möbius u. M. Plato, Z. Naturforsch. 24a, 1078 (1969).
[7] H. M. McConnell u. A. D. McLachlan, J. chem. Physics 34, 1 (1961).
[8] G. W. Wheland: Resonance in Organic Chemistry. Wiley, New York 1955, S. 384.
[9] C. L. Dodson u. A. H. Reddoch, J. chem. Physics 48, 3226 (1968).
[10] K. W. Böldeker, persönliche Mitteilung.
[11] N. L. Paddock, Nature (London) 167, 1070 (1951).

Vorsicht bei der Herstellung von Lösungen wasserfreier Perchlorsäure in Methylenchlorid

Von H. Musso und B. Bock^[*]

Beim Versuch, nach den Angaben in der Literatur^[1] eine Lösung von wasserfreier Perchlorsäure in Methylenchlorid herzustellen, ereignete sich eine heftige Explosion, die einen Abzug völlig zerstörte. Genau nach der Vorschrift wurde eine Mischung aus 25-proz. Oleum und 70-proz. Perchlorsäure bereitet und am nächsten Morgen mit trockenem Methylenchlorid perforiert. Nachdem die Apparatur ca. eine Stunde in Betrieb war und das Methylenchlorid ruhig siedete, begann die Mischung im nicht geheizten Perforationskolben an der Phasengrenze zum Methylenchlorid plötzlich zu sieden und explodierte sofort. Das Methylenchlorid war frisch über P_4O_{10} destilliert und enthielt keine gaschromatographisch nachweisbaren Verunreinigungen.

Es wird dringend empfohlen, dieses Verfahren nur mit kleinen Mengen und unter extremen Vorsichtsmaßnahmen anzuwenden sowie den Perforationskolben zu kühlen.

Eingegangen am 20. November 1969 [Z 120]

[*] Prof. Dr. H. Musso und cand. chem. B. Bock Institut für Organische Chemie der Universität 75 Karlsruhe 1, Richard-Willstätter-Allee

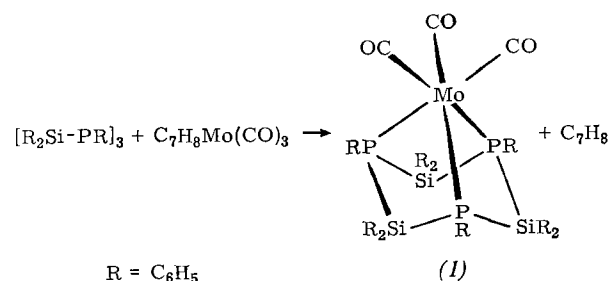
[1] F. Klages u. P. Hegenberg, Angew. Chem. 74, 902 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 659 (1962).

Nonaphenylcyclotrisilaphosphan-tricarbonylmolybdän(0) [***]

Von H. Schumann und H. Benda^[*]

Hexamethylcyclotrisilazan-trichlorotitan(III) und -vanadin(III) sind bekannt^[2]. Hingegen gelang es bisher nicht, Cyclotrisilazane oder analoge cyclische Verbindungen mit Elementen der IV. und V. Hauptgruppe als dreizählige Liganden an Übergangsmetallcarbonyle zu binden.

Wir konnten jetzt als ersten derartigen Komplex Nonaphenylcyclotrisilaphosphan-tricarbonylmolybdän(0) (1) durch Umsetzung von Nonaphenylcyclotrisilaphosphan^[3] mit Cycloheptatrien-tricarbonylmolybdän darstellen.



Leuchtend gelbe Kristalle von (1) entstehen mit 52% Ausbeute; sie sind in Tetrahydrofuran und heißem Benzol gut löslich, luftempfindlich und zersetzen sich oberhalb 165°C langsam unter Schwarzfärbung. Das IR-Spektrum^[4] zeigt zwei scharfe νCO -Banden bei 1931 und 1838 cm^{-1} sowie drei