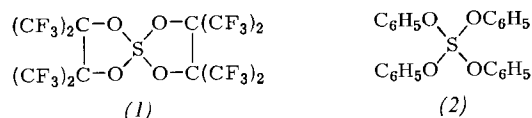


- [5] R. Aumann, Angew. Chem. 79, 900 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 879 (1967).
 [6] V. Kiener, Dissertation, Technische Hochschule München 1969.
 [7] W. F. Edgell, M. T. Yang, B. J. Bulkin, R. Bayer u. N. Koizumi, J. Amer. chem. Soc. 87, 3080 (1965).
 [8] W. F. Edgell u. B. J. Bulkin, J. Amer. 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 Phenoxotrifluoroschwefel (3) und Diphenoxodifluoroschwefel (4) sowie Spuren von Triphenoxofluoroschwefel (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

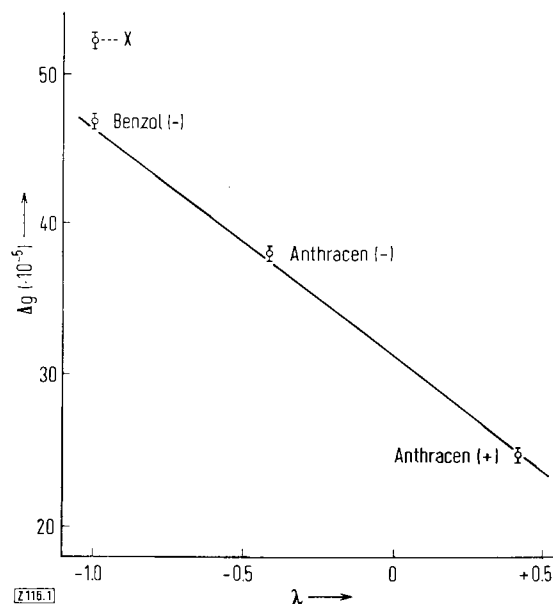


Abb. 1. Stonesche Gerade, $\Delta g = f(\lambda)$.