

lenstoff-Resonanzen im Norcaradien-System^[1] sind sie jedoch beträchtlich entschirmt (Tabelle 1). Die besondere Lage dieser Resonanzen muß daher als Ausdruck eines schnellen, reversiblen Gleichgewichtes vom Typ $(a) \rightleftharpoons (b)$, bei dem es im Gebiet des schnellen Austauschs zur Mittelwertsbildung kommt, betrachtet werden.

Diese Deutung wird durch die Temperaturabhängigkeit der $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von (1) und (2) bestätigt (Tabelle 1). Nach Linienverbreiterung und Signalaufspaltung beobachtet man beim Abkühlen unterhalb -110°C die

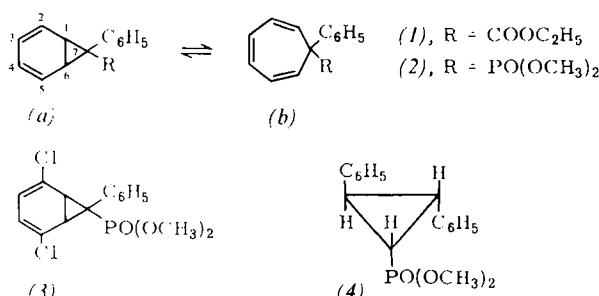


Tabelle 1. NMR-Daten der Verbindungen (1) bis (3) für C(1), C(6) und H(1), H(6).

	Temp. (°C)	$\delta_{\text{TMS}}(^{13}\text{C})$ (ppm)	Temp. (°C)	$\delta_{\text{TMS}}(^1\text{H})$ (ppm)	K ($= p_a / p_b$)	$\Delta H^0 (= H_a^0 - H_b^0)$ (kcal/mol)	$\Delta S^0 (= S_b^0 - S_a^0)$ (cal/grad·mol)
(1)	ca. 25	85.4 (CCl ₄)	+ 30	4.78 (CS ₂)	0.42	1.26	5.8
	- 17	87.3 (CS ₂)	81	4.01 (CS ₂)	1.49		
	3	84.2 (CS ₂)	110	2.99 (CS ₂)	--		
	13	82.8 (CS ₂)					
(2)	ca. 25	58.0 (CCl ₄)	- 34	3.42 (CS ₂)	3.78	1.21	2.4
			- 99	3.11 (CS ₂)	9.95		
			- 116	2.87 (CS ₂)	--		
(3)	ca. 25	36.9 (CCl ₄)	ca. 25	3.17 (CCl ₄)	-	--	--
				$J_{1,6} = 9.05 \text{ Hz}$ [a]			
				$J_{3,4} = 6.98 \text{ Hz}$ [a]			

[a] Mit Hilfe der ^{13}C -Satelliten bestimmt.

Spektren der Norcaradiene (1a) und (2a). Die Cycloheptatriene (1b) und (2b) konnten bisher wegen ihrer geringen Konzentration und der Überlagerung ihrer Resonanzsignale mit denen der Norcaradiene, nicht direkt nachgewiesen werden. Für (1) wird der dynamische Prozeß auch durch die temperaturabhängigen ^{13}C -Resonanzsignale für C(1) und C(6) angezeigt. Hier konnten wir mit abnehmender Temperatur eine diagnetische Verschiebung (Tabelle 1) und Signalverbreiterung feststellen.

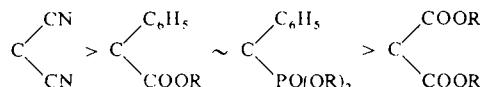
Um die Gleichgewichtskonstanten K für $(1a) \rightleftharpoons (1b)$ und $(2a) \rightleftharpoons (2b)$ abschätzen zu können, haben wir die Resonanzfrequenzen der α -Protonen in den Trienformen mit Hilfe von Modellverbindungen ermittelt. Bei 7-monosub-

stituierten Cycloheptatrienen bewirkt der Ersatz einer $i\text{-C}_3\text{H}_7$ -Gruppe durch $-C_6\text{H}_5$, $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ und $-\text{PO}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ für diese Protonen Entschirmungen von 0.18, 0.21 und 0.18 ppm^[5, 6]. Setzt man für die Substituenteneffekte Additivität voraus, so erhält man für (1b) und (2b) $\delta_{1,6} = 5.53$ bzw. 5.50 ppm. Mit diesen Daten wurden zwischen 30 und -100°C aus der Temperaturabhängigkeit der α -Protonenresonanz unter der Annahme, daß von den Norcaradienen mit unterschiedlicher Konfiguration an C(7) (Phenylgruppe *endo*- oder *exo*-ständig) in beiden Fällen eine Form dominiert, K-Werte abgeleitet, aus denen sich nach *van't Hoff* die in Tabelle 1 aufgeführten thermodynamischen Daten der Gleichgewichte ergeben.

Die Verbindung (3) wird sowohl auf der Grundlage der ^{13}C - als auch der $^1\text{H-NMR}$ -Daten (Tabelle 1) als Norcaradien ausgewiesen. Insbesondere ist dafür die große vicinale Kopplungskonstante $J_{1,6}$ charakteristisch. Mit Hilfe der Modellverbindung (4)^[2] gelang es ferner, für (2a) und (3) die Konfiguration an C(7) aufzuklären, da wir die Beträge der *cis*- und *trans*-Kopplung zwischen Proton und Phosphorkern am Dreiring eindeutig ermit-

teln konnten. Für $^3J_{\text{H,P}}(\text{cis})$ und $^3J_{\text{H,P}}(\text{trans})$ in (4) fanden wir Werte von 16.91 bzw. 1.58 Hz. Da die H,P-Kopplung in (2a) und (3) 17.0 bzw. 16.2 Hz beträgt, nimmt die Phenylgruppe in beiden Systemen die *endo*-Stellung ein.

Für die Fähigkeit von Substituenten an C(7), ein Norcaradien zu stabilisieren^[6, 7], ergibt sich aufgrund dieser und anderer^[8] Befunde folgende Reihe:



Eingegangen am 13. April 1971 [Z 439]

[1] H. Günther u. T. Keller, Chem. Ber. 103, 3231 (1970).

[2] H. Scherer, Dissertation, Universität Saarbrücken, 1971.

[3] M. Regitz, H. Scherer u. W. Anschütz, Tetrahedron Lett. 1970, 753.

[4] Die Temperaturabhängigkeit der α -Protonenresonanz in (1) wurde zuerst von Ciganek beobachtet (E. Ciganek, persönliche Mitteilung); ferner haben Hall und Roberts die Existenz eines fluktuiierenden Systems für (1) und die entsprechende *p*-Nitro- sowie *p*-Methoxy-Verbindung aus den veränderlichen $^1\text{H-NMR}$ -Parametern im Gebiet des schnellen Austauschs abgeleitet (J. D. Roberts, persönliche Mitteilung).

[5] H. Günther, M. Görlitz u. H.-H. Hinrichs, Tetrahedron 24, 5665 (1968).

[6] M. Görlitz u. H. Günther, Tetrahedron 25, 4467 (1969).

[7] R. Hoffmann, Tetrahedron Lett. 1970, 2907; H. Günther, ibid. 1970, 5173.

[8] E. Ciganek, J. Amer. Chem. Soc. 89, 1454 (1967).

Erzeugung von F-Atomen, H-Atomen und OF-Radikalen

Von Jürgen Warnatz, Heinz Gg. Wagner und Cornelius Zentzsch^[*]

Bei der Untersuchung der Geschwindigkeit der Reaktionen von Fluoratomen ist es meist notwendig, dafür zu sorgen, daß kein oder nur sehr wenig F_2 im Reaktionsgemisch vorhanden ist, da F_2 besonders mit Radikalen meist sehr

[*] Dr. J. Warnatz, Prof. Dr. H. Gg. Wagner und Dr. C. Zentzsch
Institut für Physikalische Chemie der Universität
34 Göttingen, Bürgerstraße 50

schnell reagiert. Bisher wurden für solche Messungen F-Atome in einer Mikrowellenentladung aus CF_4 oder durch Titration von NF_2 mit N-Atomen erhalten^[1]. Über die Erzeugung von F-Atomen aus F_2 in Mikrowellenentladungen wurde ohne quantitative Angaben bereits berichtet^[2, 3]. Eigene Versuche ergaben anfänglich schlechte Ausbeuten an F und relativ hohe Restkonzentrationen an F_2 . Wesentlich bessere Ausbeuten erhält man, wenn man getrocknetes und HF-freies Fluor verwendet.

Erzeugung von F-Atomen

Läßt man ein Gemisch aus He und wenigen Promille Fluor, das durch Ausfrieren von HF und H_2O mit flüssigem Stickstoff gereinigt wurde, durch eine elektrodenlose Mikrowellenentladung strömen, dann wird das F_2 nahezu vollständig dissoziiert. Bei einem Druck von 3.5 Torr, 17 m/sec Strömungsgeschwindigkeit und 100 Watt Entladungsenergie wird das Fluor bis auf einen Rest von etwa 1% verbraucht. Diese Angaben beziehen sich auf die in^[1] beschriebene Apparatur. Die so erhaltenen F-Atome eignen sich sehr gut zur Untersuchung der Reaktionen von F-Atomen, da praktisch keine störenden Stoffe mehr vorhanden sind.

Erzeugung von H-Atomen

Wird das aus He- und F-Atomen bestehende Gemisch mit H_2 bis zum Verschwinden der F-Atome titriert, so erhält man durch die sehr schnelle Reaktion



ein Gemisch aus He-, HF- und H-Atomen mit einem sehr geringen Gehalt (ca. 1%) an H_2 . Das kann, wenn man mit geringen H-Atomkonzentrationen auskommen kann, Vorteile gegenüber der direkten Erzeugung von H-Atomen aus H_2 in einer Entladung haben, bei der ein beträchtlicher Teil des H_2 nicht dissoziiert.

Erzeugung von OF

Das Radikal OF ist bisher in der Gasphase noch nicht direkt nachgewiesen worden, wohl aber in einer N_2 -Matrix^[4].

Vermischt man F-Atome, die auf die angegebene Weise erzeugt wurden, mit Ozon im Unterschub, so beobachtet man, daß O_3 völlig verbraucht wird. Als stabiles Produkt tritt – in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Schumacher^[5] – O_2 auf. F-Atome werden am Anfang der Reaktion verbraucht und im weiteren Verlauf der Reaktion zurückgebildet. Als Zwischenprodukt entsteht OF und wird wieder verbraucht. Da keine anderen O—F-Verbindungen mit demselben Konzentrationsverlauf beobachtet wurden, ist es sehr unwahrscheinlich, daß die Massenlinie des OF-Ions bei $m/e = 35$ als Bruchstück von einer anderen O—F-Verbindung stammt. Aus diesen Ergebnissen läßt sich schließen, daß analog zu den Reaktionen von Cl, Br und J mit O_3 die Umsetzung^[6-8]



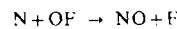
abläuft.

Als Geschwindigkeitskonstante bei Zimmertemperatur ergibt sich

$$k \approx 5 \cdot 10^{12} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Die Folgereaktionen des OF in diesem System, über die später berichtet wird, sind langsam genug, so daß man das OF-haltige Gemisch mit anderen Komponenten zur Untersuchung ihrer Reaktionen mischen kann. Unter den angegebenen Bedingungen beträgt die OF-Konzentration ca. $10^{-11} \text{ mol/cm}^3$.

Benutzt man für die Reaktion von F-Atomen mit Ozon F-Atome aus einer Mikrowellenentladung von CF_4 , so erhält man dieselben Ergebnisse. Mit F-Atomen aus der Reaktion von N-Atomen mit NF_2 bei N-Atom-Überschub ist die maximale OF-Konzentration in der Reaktion jedoch sehr viel kleiner, der F-Atom-Verbrauch am Anfang der Reaktion ebenfalls. Es ist anzunehmen, daß das OF hier durch die schnelle Folgereaktion



verbraucht wird.

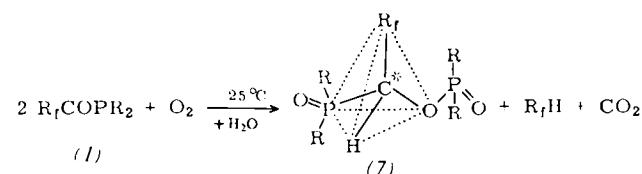
Eingegangen am 5. Mai 1971 [Z 440]

- [1] K. H. Homann, W. C. Solomon, H. Gg. Wagner, J. Warnatz u. C. Zetsch, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 585 (1970).
- [2] H. E. Radford, V. W. Hughes u. V. Beltrami-Lopez, Phys. Rev. 123, 153 (1961).
- [3] J. S. M. Harvey, Proc. Roy. Soc. (London) A 285, 581 (1965).
- [4] A. Arkell, J. Phys. Chem. 73, 3877 (1969).
- [5] E. H. Staricco, J. E. Stere u. H. J. Schumacher, Z. Phys. Chem. N. F. 31, 385 (1962).
- [6] M. A. A. Clyne u. J. A. Coxon, Proc. Roy. Soc. (London) A 303, 207 (1968).
- [7] M. A. A. Clyne u. H. W. Cruse, Trans. Faraday Soc. 66, 2214 (1970).
- [8] M. A. A. Clyne u. H. W. Cruse, Trans. Faraday Soc. 66, 2227 (1970).

Neuartiger Reaktionstyp bei der Einwirkung von O_2 auf Perfluoracyldiarylphosphane^[]**

Von Ekkehard Lindner und Hans-Dieter Ebert^[†]

Vor kurzem berichteten wir über das ungewöhnliche Oxidationsverhalten von Diphenyltrifluoracetylphosphoran^[1, 2], das bei der Einwirkung von molekularem Sauerstoff in das Racemat des (1-Diphenylphosphoryl-2,2,2-trifluoräthyl)-diphenylphosphinats übergeht. Weitere Versuche ergaben, daß die Bildung des Esters auf einen neuen Reaktionstyp zurückzuführen ist, der allgemein auftritt, wenn an das verwendete Phosphan ein Perfluoracylrest und zwei Arylgruppen gebunden sind (1).



Voraussetzung für den Ablauf der Reaktion sind geringe Mengen H_2O , die das H-Atom am Asymmetriezentrum liefern, während das Lösungsmittel nur eine untergeordnete Rolle spielt, da in Benzol, Toluol, Cyclohexan, n-

[†] Priv.-Doz. Dr. E. Lindner und Dipl.-Chem. H.-D. Ebert
Institut für Anorganische Chemie der Universität
852 Erlangen, Fahrstraße 17

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert.