

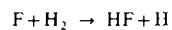
schnell reagiert. Bisher wurden für solche Messungen F-Atome in einer Mikrowellenentladung aus CF_4 oder durch Titration von NF_2 mit N-Atomen erhalten^[1]. Über die Erzeugung von F-Atomen aus F_2 in Mikrowellenentladungen wurde ohne quantitative Angaben bereits berichtet^[2,3]. Eigene Versuche ergaben 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 elektrodosenlose 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

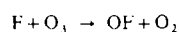


ein Gemisch aus He-, HF- und H-Atomen mit einem sehr geringen Gehalt (ca. 1%) an H_2 . Das kann, wenn man mit geringen H-Atomkonzentrationen auskommen kann, Vorteile gegenüber der direkten Erzeugung von H-Atomen aus H_2 in einer Entladung haben, bei der ein beträchtlicher Teil des H_2 nicht dissoziiert.

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 Unterschuß, 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]



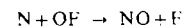
abläuft.

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-Überschuß 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.

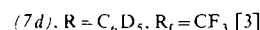
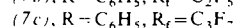
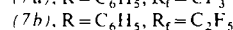
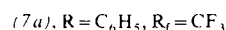
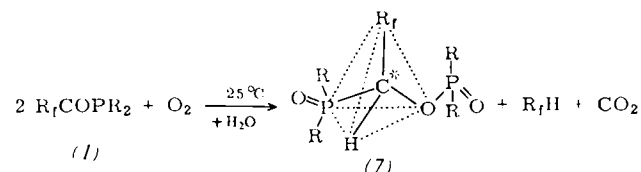
Eingegangen am 5. Mai 1971 [Z 440]

- [1] K. H. Homann, W. C. Solomon, H. Gg. Wagner, J. Warnatz u. C. Zetzsch, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 585 (1970).
- [2] H. E. Radford, V. W. Hughes u. V. Beltram-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. Siere 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 Perfluoracyldiarylphosphate^[**]

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

Vor kurzem berichteten wir über das ungewöhnliche Oxidationsverhalten von Diphenyltrifluoracetylphosphan^[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

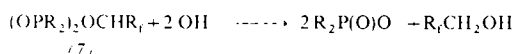
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie finanziell gefördert.

Hexan und selbst in C_6D_6 und Dodecafluorocyclohexan die gleichen Produkte mit ähnlichen Ausbeuten (ca. 25%) entstehen. Zusammensetzung und Struktur der erstmals dargestellten (1-Diarylphosphoryl-1H-perfluoralkyl)diarylphosphinate (7a) bis (7e) ergaben sich durch Elementaranalyse und massen-, 1H -, ^{19}F -, ^{31}P -NMR- sowie IR- und raman-spektroskopische Untersuchungen. Während das Kopplungsschema im Hochauflösungs- 1H -NMR-Spektrum charakteristisch für das Proton am asymmetrischen C-Atom (*C) ist, weisen die beiden ^{31}P -Signale auf zwei Phosphor-Atome unterschiedlicher chemischer Umgebung hin (Tabelle 1). Im IR-Spektrum erscheint die Bande für $\nu(C-H_{aliph.})$ bei ca. 2925 cm^{-1} (fest/KBr).

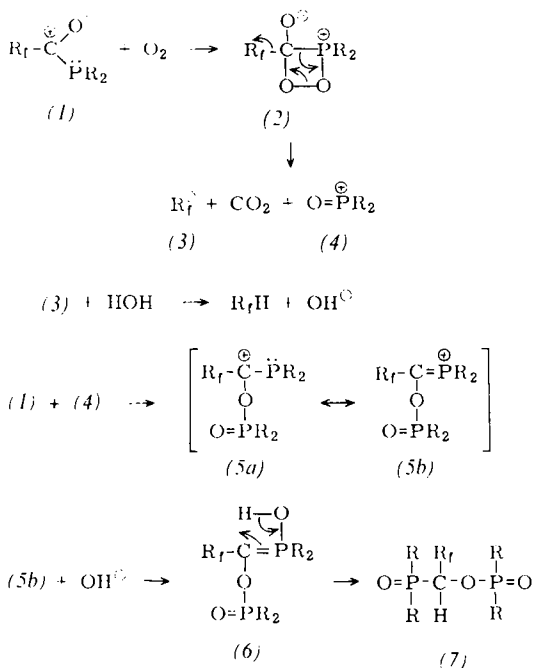
Tabelle 1. Parameter der 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen (7a) bis (7e) (TMS bzw. H_3PO_4 als Standard).

Verbindung	Kern	Kopplungs-konst. (Hz)	δ (ppm)	gemessen bei (MHz)
(7a) in $[D_6]$ -Aceton	1H	$^2J_{HP} = 12.5$ $^3J_{HP} = 4.7$ $^3J_{HF} = 7.8$	6.128	90
(7a) in $[D_3]$ -Nitromethan	^{31}P		-23.170 -36.670	30
(7b) in $[D_3]$ -Nitromethan mit $[D_6]$ -DMSO	1H	$^2J_{HP} = 12$ $^3J_{HP} = 6$ $^3J_{HF} = 12$	6.2	60
(7b) in CH_3CN	^{31}P		-22.7 -35.2	36.43
(7c) in $[D_3]$ -Nitromethan mit $[D_6]$ -DMSO	1H	$^2J_{HP} = 12$ $^3J_{HP} = 4.5$ $^3J_{HF} = 12$	6.23	60

Bei der alkalischen Hydrolyse von (7a) bis (7e) bilden sich die entsprechenden Alkalidiarylphosphinate und fluorierten Alkohole.



Aufgrund dieser Ergebnisse diskutieren wir für die Bildung der Verbindungen (7) folgenden Reaktionsablauf⁽¹⁴⁾: Im



ersten Schritt wird O_2 an (1) addiert; als Übergangszustand wird der Vierring (2) angenommen, der in (3), (4) und CO_2 zerfällt. Ein ähnlicher Mechanismus wurde für die Oxidation von Alkylidenphosphoranen formuliert⁽¹⁵⁾. Die Ionen (3) und (4) kombinieren nicht. Vielmehr nehmen wir an, daß (4) ein zweites Molekül der Ausgangsverbindung (1) angreift, während sich der R_f^\cdot -Rest (3) mit H_2O zu R_fH und OH^- umsetzt. Das OH^- -Ion wird nun offensichtlich an das Kation (5b) addiert, unter Bildung von (6). Im abschließenden Schritt stabilisiert sich (6) zum Ester (7). Die stabilen Nebenprodukte CO_2 und 1H-Perfluoralkan (R_fH), konnten in allen Fällen einwandfrei identifiziert werden.

Eingegangen am 7. Mai 1971 [Z 441]

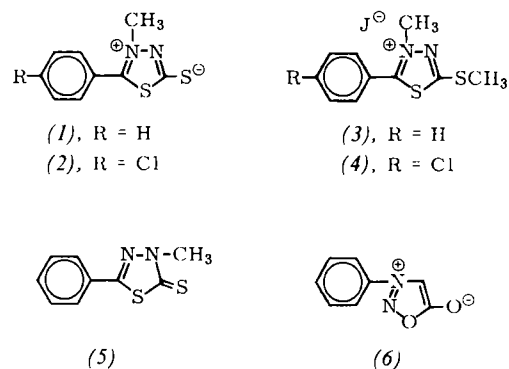
- [1] E. Lindner, H.-D. Ebert u. P. Junkes, Chem. Ber. 103, 1364 (1970).
 [2] E. Lindner, Angew. Chem. 82, 143 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 114 (1970).
 [3] E. Lindner, H.-D. Ebert u. A. Haag, Chem. Ber. 103, 1872 (1970).
 [4] Herrn Prof. H. J. Bestmann danken wir für zahlreiche Diskussionen.
 [5] H. J. Bestmann, H. Häberlein u. O. Kratzer, Angew. Chem. 76, 226 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 226 (1964); H. J. Bestmann u. O. Kratzer, Chem. Ber. 96, 1899 (1963).

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie von mesoionischen Verbindungen

Von Manfred Patsch und Peter Thieme^(*)

Die Photoelektronenspektroskopie (ESCA)⁽¹⁾ ermöglicht die Bestimmung der Bindungsenergien kernnaher Elektronen, die sich als Differenz aus der Anregungsenergie und der kinetischen Energie der emittierten Elektronen ergeben. Die Unschärfe der Anregungsenergie läßt die Methode relativ ungenau werden und setzt erhebliche Ladungsunterschiede in den zu unterscheidenden Atomen voraus. In mesoionischen Heterocyclen findet man solche Ladungsunterschiede, erkenntlich an den großen Dipolmomenten dieser Verbindungen. Dipolmomentmessungen bildeten in der Vergangenheit die Grundlage für die Untersuchung der Struktur und Ladungsverteilung mesoionischer Verbindungen⁽²⁾. Wie die folgenden Ergebnisse zeigen, ist die ESCA-Methode geeignet, weitere Informationen zu liefern.

Wir haben die Röntgen-Photoelektronenspektren (ESCA-Spektren)⁽³⁾ der in der Literatur als mesoionische Verbindungen bezeichneten 3-Methyl-2-phenyl-1,3,4-thiadiazol-



[*] Dr. M. Patsch und Dr. P. Thieme
 Hauptlaboratorium der
 Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG
 67 Ludwigshafen