

dehyd^[3] und Alkenen^[4] mit Ameisensäure an Übergangsmetall-Katalysatoren. Bei der Umsetzung von Allylacetat mit DCOOD und CH₃COOH (1:1) entsteht Monodeuteriopropen, nicht jedoch mit HCOOH und CH₃COOD (1:1). Wir beobachteten zusätzlich einen kinetischen Isotopeneffekt: Bei 80°C verlief die Entallylierung beim zweiten Versuch doppelt so schnell wie beim ersten. Demnach wird die CH-Bindung der Ameisensäure *langsam* gespalten, wie auch beim oxidativen Abbau der Ameisensäure an einem Pd^{II}/Cu^{II}-Katalysator^[5].

Bei unvollständigem Umsatz von Allylacetat und Ameisensäure enthielt die Reaktionslösung etwa 2% Allylformiat, das bereits bei 60°C an Triphenylphosphanpalladiumacetat glatt in CO₂ und Propen zerfällt. Die Spaltung eines substituierten Ameisensäure-allylesters, 2,7-Octadienylformiat, in Gegenwart von Palladiumacetat und Dimethylformamid wurde kürzlich beschrieben^[6].

Eingegangen am 5. September 1973 [Z 918]

[1] G. Hata, K. Takahashi u. A. Miyake, Chem. Commun. 1970, 1392.

[2] K. Takahashi, A. Miyake u. G. Hata, Bull. Chem. Soc. Jap. 45, 230 (1972).

[3] R. S. Coffey, Chem. Commun. 1967, 923.

[4] M. E. Vol'pin, V. P. Kukolev, V. O. Chernyshev u. I. S. Kolomnikov, Tetrahedron Lett. 1971, 4435.

[5] A. Aquilo, J. Catal. 13, 283 (1969).

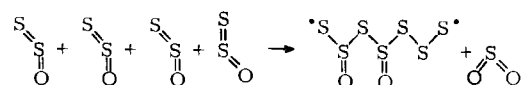
[6] S. Gardner u. D. Wright, Tetrahedron Lett. 1972, 163.

Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften: SSO versus OSO^[1]

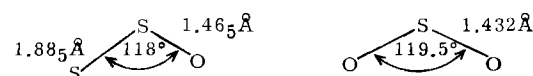
Von Hans Bock, Bahman Solouki, Pavel Rosmus und Ralf Steudel^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Schwefel verbrennt bei Sauerstoff-Unterdruck zu Gemischen von Schwefeldioxid und Dischwefeloxid^[2]. Diese beiden dreiatomigen, iso(valenz)elektronischen Moleküle unterscheiden sich in ihrem chemischen Verhalten beträchtlich: So polymerisiert SSO – im Gegensatz zu OSO – beim Auftauen ausgefrorener Kondensate oder sogar in der Gasphase bei Partialdrücken > 1 Torr radikalisch^[3] unter teilweiser Redox-Disproportionierung zu Polyschwefeloxiden^[2]:



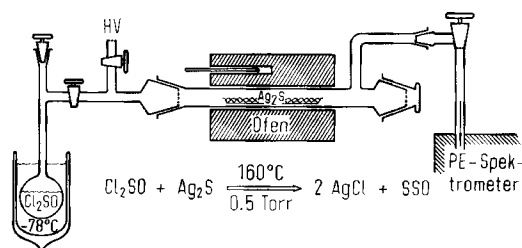
Die in Gasentladungsgemischen (S + SO₂^{7/8}) mikrowellenspektroskopisch bestimmte Struktur von SSO^[2]



[*] Prof. Dr. H. Bock und Dipl.-Chem. B. Solouki
Chemische Institute der Universität
6 Frankfurt am Main 70, Theodor-Stern-Kai 7
Dr. P. Rosmus
Institut für Physikalische Chemie der Universität
6 Frankfurt am Main, Robert-Mayer-Straße 11
Prof. Dr. R. Steudel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
der Technischen Universität
1 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135

zeigt gegenüber der von OSO neben geringer Winkelverengung eine verlängerte SO-Bindung; die SS-Bindung ist jedoch relativ kurz^[4]. Welche elektronischen Veränderungen bringt der Austausch O→S mit sich?

Das Photoelektronen(PE)-Spektrum des stabilen OSO ist seit langem bekannt^[5]. Für die Messung am instabilen SSO mußte zunächst ein Darstellungsverfahren gefunden werden, das – anders als die Gasentladung (S + SO₂^{7/8}) – mehrere Stunden einen gleichbleibenden Molekülstrahl mit mehr als 75% SSO garantiert. Dies gelang uns durch Synthese aus Thionylchlorid und Silbersulfid^[3] unmittelbar vor dem Spektrometereinflaß.



Die PE-Spektren von SSO und OSO (Abb. 1) überlappen in keinem Bereich völlig, so daß die ersten sechs Banden von SSO eindeutig identifiziert werden können.

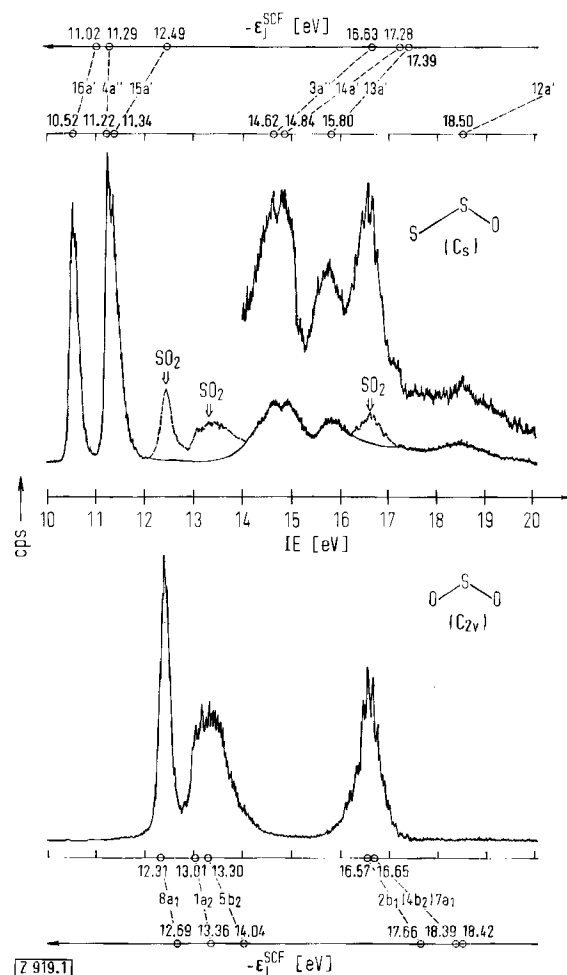


Abb. 1. PE-Spektren von SSO und OSO (– Verunreinigung SO₂) mit Zuordnung nach ab-initio-Orbitalenergien $-\epsilon_j^{SCF}$.

Zur Zuordnung der SSO-Ionisierungsenergien IE_n wurde eine ab-initio-SCF-Rechnung unter Einschluß von d-Orbitalen (Gauß-Basis S: 12s/9p/1d, O: 9s/5p/1d) durchgeführt, was eine Gesamtenergie nahe der erreichbaren Gütegrenze, dem Hartree-Fock-Limit, ergibt^[6]. Die berechneten Energiewerte $-e_j^{SCF}$ finden sich mit denen für OSO^[17] in Abbildung 1. Die unter Annahme der Gültigkeit von Koopmans-Theorem $-e_j^{SCF} \equiv IE_n$ ^[18] getroffene Zuordnung wird durch die in den Spektren erkennbaren Schwingungseinstrukturen zum Teil gestützt^[5, 6].

Die Unterschiede in den PE-Spektren von SSO und OSO lassen sich anhand der Orbitaldiagramme in Abbildung 2 veranschaulichen: Der Austausch O→S hebt infolge der geringeren wirksamen Kernladung des Schwefels alle Orbitale an. Zugleich wird die Symmetrie von C_{2v} auf C_s erniedrigt und damit eine zusätzliche Mischung von Orbitalen jetzt gleicher Symmetrierasse ermöglicht.

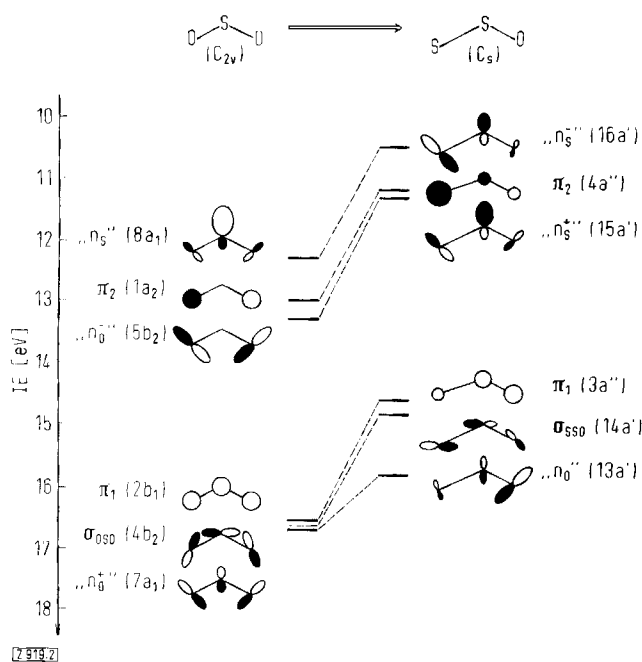


Abb. 2. Orbital-Korrelation OSO→SSO.

Dies führt beispielsweise dazu, daß die in OSO nichtbindenden Sauerstoffelektronenpaar-Orbitale $1a_2$ und $5b_2$ in SSO überwiegende Schwefelanteile erhalten (→ $4a''$ und $15a'$). Ebenfalls deutlich zu erkennen ist, daß die in OSO nahezu energiegleichen Orbitale π_1 , σ_{oso} und n_0^- – im OSO-PE-Spektrum (Abb. 1) alle der Bande bei 16,6 eV zugeordnet^[5] – beim Austausch O→S wegen der dann unterschiedlichen Schwefelanteile aufspalten; das PE-Spektrum von SSO zeigt entsprechend drei getrennte Banden (Abb. 1).

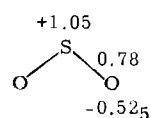
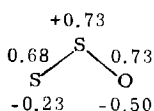
Im Grundzustand weisen SSO und OSO vergleichbar große Dipolmomente μ auf^[1, 7], deren geringe Differenz von den Rechnungen zufriedenstellend wiedergegeben wird; die berechneten Ladungsverteilungen und Bindungs(überlappungs)populationen^[6, 7] unterscheiden sich hingegen charakteristisch:

$$\mu_{SSO}^{\text{bere}} = 1.47 \text{ D}$$

$$\mu_{SSO}^{\text{exp}} = 2.06 \text{ D}$$

$$\mu_{OSO}^{\text{bere}} = 1.63 \text{ D}$$

$$\mu_{OSO}^{\text{exp}} = 2.17 \text{ D}$$



Wie ersichtlich, resultiert für SSO eine unsymmetrische Ladungsverteilung mit ungleich geladenen Schwefelatomen. Die gegenüber OSO erniedrigte SO-Bindungspopulation spiegelt den längeren SO-Bindungsabstand in SSO wider. Ein Vergleich der SO- und SS-Bindungspopulationen führt zur Schlußfolgerung, daß die SS-Doppelbindung schwächer als die SO-Doppelbindung ist.

SSO ist wie OSO relativ zu den Elementen Schwefel und Sauerstoff thermodynamisch stabil^[2, 6]. Seine Polymerisationsneigung beruht nach der mit dem PE-Spektrum korrelierbaren^[18] SCF-Rechnung^[6] auf der polarisierbaren Schwefel-Schwefel-Doppelbindung.

Eingegangen am 4. September,
in veränderter Form am 5. Oktober 1973 [Z 919]

[1] 25. Mitteilung über Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften. – 24. Mitteilung: K.-H. Ostoj-Starzewski, H. tom Dieck u. H. Bock, J. Organometal. Chem., im Druck.

[2] P. W. Schenk u. R. Steudel, Angew. Chem. 77, 437 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 402 (1965); und dort zit. Lit.

[3] P. W. Schenk u. R. Steudel, Z. Anorg. Allg. Chem. 342, 253 (1966).

[4] Schwefel-Schwefel-Bindungsängen reichen von 1.860 Å in F_2SS über 2.05 Å in HSSH bis zu 2.58 Å in S_4N_4 [R. L. Kuczkowski, J. Amer. Chem. Soc. 86, 3617 (1964); "Interatomic Distances", Spec. Publ. 11 u. 18, Chem. Soc. London 1958 u. 1965; B. D. Sharma u. J. Donohue, Acta Crystallogr. 16, 891 (1936)]. Nach I. Lindqvist [J. Inorg. Nucl. Chem. 6, 159 (1958)] enthält eine SS-Bindung mit $d_{ss} = 2.58$ Å keine, mit $d_{ss} = 2.08$ Å hingegen 22% 3s-Anteile. Weitere Verkürzung erklärt J. L. Kice [in A. Senning: Sulfur in Inorganic and Organic Chemistry, Bd. 1, Marcel Dekker, New York 1971, S. 155 ff.] mit Rückbindungen in unbesetzte Schwefelorbitale.

[5] D. R. Lloyd u. P. J. Roberts, Mol. Phys. 26, 225 (1973); und dort zit. Lit.

[6] Zu Einzelheiten der Rechnungen sowie weiteren Ergebnissen, auch für das ebenfalls isoelektronische NSF, vgl. P. Rosmus, B. Solouki u. H. Bock, noch unveröffentlicht.

[7] B. Roos u. P. Siegbahn, Theor. Chim. Acta 21, 365 (1971).

[8] T. Koopmans, Physica 1, 104 (1934); vgl. hierzu C. R. Brundle u. M. B. Robin, Determination Org. Struct. Phys. Methods 3, 12 (1971).

Vereinfachte Synthese von Pentafluor-1-jodäthan und Heptafluor-2-jodpropan

Von Hans Millauer[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Perfluorierte Alkyljodide wie Pentafluor-1-jodäthan (1) und Heptafluor-2-jodpropan (2) sind in Labor und Technik von präparativem Interesse, z. B. als Telogene für die Herstellung perfluorierter Telomerisate. Sie werden bisher vor allem durch Umsetzung von Jodpentafluorid/Jod-Gemischen („JF“) mit Tetrafluoräthylen (3) bzw. Hexafluorpropen (4) nach mehreren Verfahrensvarianten erhalten^[1]. (1) entsteht auch durch Reaktion von Tetrafluor-1,2-dijodäthan (5) oder eines $CF_2=CF_2/J_2$ -Gemisches mit Fluorwasserstoff und Quecksilberoxid^[2] oder Bleioxid^[3].

Es wurde nun gefunden, daß die Synthese der Jodide (1) und (2) mit Vorteil ebenso gelingt, wenn man die entsprechenden Perfluoralkene (3) bzw. (4) und Jod mit oxidierend wirkenden, leicht erhältlichen Nichtmetallverbindun-

[*] Dr. H. Millauer
Farbwerke Hoechst AG
Hauptlabor G 830
623 Frankfurt (Main) 80, Postfach 8003 20