

Zur Zuordnung der SSO-Ionisierungsenergien IE_n wurde eine ab-initio-SCF-Rechnung unter Einschluß von d-Orbitalen (Gauß-Basis S: 1s/9p/1d, O: 9s/5p/1d) durchgeführt, was eine Gesamtenergie nahe der erreichbaren Gütegrenze, dem Hartree-Fock-Limit, ergibt^[6]. Die berechneten Energiewerte $-\varepsilon_{\text{SCF}}^{\text{S}}$ finden sich mit denen für $\text{OSO}^{[7]}$ in Abbildung 1. Die unter Annahme der Gültigkeit von Koopmans-Theorem $-\varepsilon_{\text{SCF}}^{\text{S}} \equiv \text{IE}_n^{[8]}$ getroffene Zuordnung wird durch die in den Spektren erkennbaren Schwingungsfeinstrukturen 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.

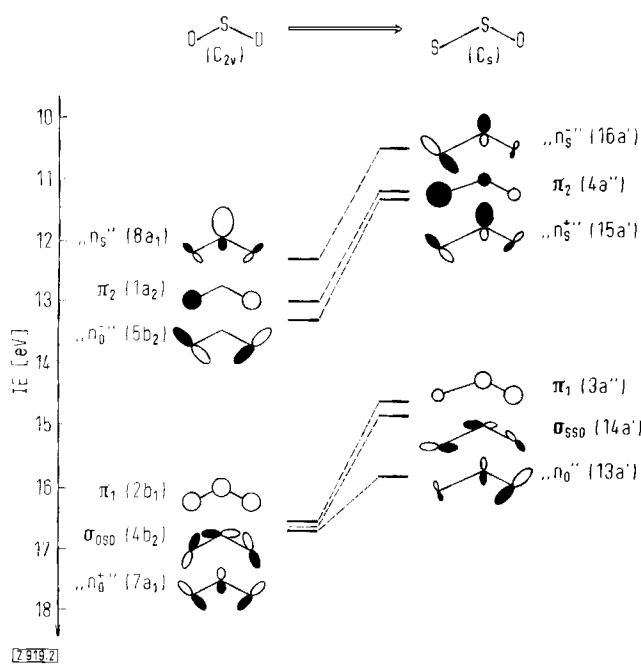


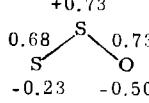
Abb. 2. Orbital-Korrelation OSO → SSO.

Dies führt beispielsweise dazu, daß die in OSO nichtbindenden Sauerstoffelektronenpaar-Orbitale $1a_2$ und $5b_2$ in SSO überwiegende Schwefelanteile erhalten ($\rightarrow 4a'$ und $15a'$). Ebenfalls deutlich zu erkennen ist, daß die in OSO nahezu energiegleichen Orbitale π_1 , σ_{OSO} und $n\delta$ – im OSO-PE-Spektrum (Abb. 1) alle der Bande bei 16.6 eV zugeordnet^[5] – beim Austausch O \rightarrow S wegen der dann unterschiedlichen Schwefelanteile aufspalten; das PE-Spektrum von SSO zeigt entsprechend drei getrennte Bänder (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:

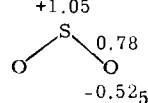
$$\mu_{\text{ssB}}^{\text{exp}} = 1.47 \text{ D}$$

$\mu_{SSO} = 2.00 \text{ D}$



$$\mu_{\text{DSD}}^{\text{exp}} = 1.63 \text{ D}$$

$$\mu_{\text{oso}} = 2.17 \text{ D}$$



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 \AA in F_2SS über 2.05 \AA in HSSH bis zu 2.58 \AA 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 (1956)]. Nach I. Lindqvist [J. Inorg. Nucl. Chem. 6, 159 (1958)] enthält eine SS-Bindung mit $d_{\text{ss}}=2.58\text{ \AA}$ keine, mit $d_{\text{ss}}=2.08\text{ \AA}$ hingegen 22 % 3s-Annteile. Weitere Verkürzung erklärt J. L. Kice [in A. Senning: Sulfur in Inorganic and Organic Chemistry, Bd. I, Marcel Dekker, New York 1971, S. 155ff.] 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[^{*}]

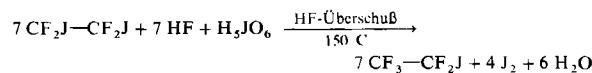
Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

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 Telomerivate. 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 $\text{CF}_2=\text{CF}_2/\text{J}_2$ -Gemisches mit Fluorwasserstoff und Quecksilberoxid^[2] oder Bleidioxid^[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
Farwerke Hoechst AG
Hauptlabor G 830
623 Frankfurt (Main) 80, Postfach 8003 20

gen in überschüssigem Fluorwasserstoff umsetzt. Anstelle von (3) und Jod läßt sich auch (5) verwenden. Als Oxidationsmittel eignen sich die Oxsäuren der fünf- und siebenwertigen Halogene (z. B. HClO_3 , HJO_3 , H_5JO_6), Salpetersäure, Chlor sowie Sulfurylchlorid. Gegenüber den Oxiden höherwertiger Metalle haben sie den Vorzug, nur flüchtige Reduktionsprodukte zu bilden. Die Reaktionen mit Cl_2 oder SO_2Cl_2 verlaufen unter wasserfreien Bedingungen und werden durch Antimon(V)-halogenide katalysiert. Die Stöchiometrie hängt im allgemeinen von den verfügbaren Oxidationsäquivalenten ab, z. B.:



Arbeitsvorschrift:

In einem 1 l-Autoklaven (Hastelloy C) mit Hub-Schub-Rührer und elektrischer Heizung werden 177 g (0.50 mol) $\text{CF}_2\text{J}-\text{CF}_2\text{J}$ (5), 17.1 g (0.075 mol) Perjodsäure und 200 g (10 mol) Fluorwasserstoff während 5 h auf 150°C erhitzt. Nach Abkühlen auf 120°C läßt man die flüchtigen Reaktionsprodukte langsam entweichen und führt sie zuerst durch ein Waschgefäß mit 800 ml H_2O , dann durch ein zweites mit 200 ml 20-proz. KOH (alle Gefäße und Verbindungen aus PVC) und schließlich durch einen Trockenturm mit gekörntem CaCl_2 in eine auf -78°C gekühlte Falle. Das Kondensat (109 g) besteht aus ca. 98 Vol.-% $\text{CF}_3-\text{CF}_2\text{J}$ (1) und 2 Vol.-% $\text{CF}_2=\text{CF}_2$ (3) (Gas-chromatographie).

Auf analoge Weise wurden die folgenden Resultate erhalten:

	Ausgangsverbindungen [mol]	T [°C]	Reaktions- dauer [h]	Hauptprodukt (% Ausbeute bez. auf F-Verb.)
0.5 (5)	0.10 NaJO_3	150	5	74 (1)
0.5 (5)	0.17 HNO_3	155–165	5	84 (1)
0.5 (5)	0.25 Cl_2	100–130	3	72 (1)
0.5 (5)	0.27 SO_2Cl_2	160–170	3	77 (1)
0.5 (5)	0.27 SO_2Cl_2	0.05 SbCl_5	160–170	94 (1)
1.0 (3)	0.50 Cl_2	2.35 J_2	160	64 (1)
0.5 (4)	0.17 HNO_3	0.32 J_2	150–160	75 (2)
0.5 (4)	0.28 Cl_2	0.32 J_2 + 0.10 SbCl_5	100–140	86 (2)

Eingegangen am 5. September 1973 [Z. 920]

[1] A. A. Banks, H. J. Emeléus, R. N. Haszeldine u. V. Kerrigan, J. Chem. Soc. 1948, 2188; H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine, ibid. 1949, 2948; R. D. Chambers, W. K. R. Musgrave u. J. Savory, ibid. 1961, 3779; M. Haupschein u. M. Braid, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2383 (1961).

[2] US-Pat. 3133125 (1961); 3140320 (1961).

[3] Holl. Pat. 6713608 (1966); 6815923 (1967).

$^1\text{H-NMR-Spektrum von } [^{15}\text{N}]\text{-Pyridin in nematischer Phase}$

Von Christian Schumann und Roger Price^[*]

Herrn Professor Werner Schultheis zum 70. Geburtstag gewidmet

Die einzige Methode zur Analyse der geometrischen Struktur von Molekülen in flüssiger Phase ist die NMR-Spektroskopie in flüssig-kristallinen Lösungsmitteln. Sie wurde

[*] Dr. C. Schumann
Farwerke Hoechst AG
623 Frankfurt (Main) 80, Postfach 800320

Dr. R. Price
Bruker-Physik AG
7501 Forchheim

bisher auf kleine Moleküle^[1] mit bis zu zehn magnetisch aktiven Kernen^[2], zumeist Protonen, angewandt. Der Vergleich der Ergebnisse mit denen aus Elektronenbeugung, Mikrowellenspektroskopie sowie Röntgen-Strukturanalyse hat gezeigt, daß direkte Dipol-Dipol-Kopplungskonstanten zwischen Protonen im wesentlichen korrekte Strukturdaten ergeben, während für Kopplungen, an denen andere Kerne beteiligt sind, größere systematische Abweichungen auftreten können. Dies wird auf die Anisotropie der indirekten Kopplungskonstanten und den Einfluß von Molekülschwingungen auf die direkten Kopplungskonstanten zurückgeführt.

Da aufgrund moderner Meßtechniken andere Kerne als Protonen eine immer größere Bedeutung erlangen, haben wir $[^{15}\text{N}]\text{-Pyridin}$ gewählt, um zu prüfen, ob auch $^{15}\text{N}-\text{H}$ -Kopplungskonstanten inkorrekte Strukturparameter liefern. Dazu wurde das $^1\text{H-NMR-Spektrum}$ bei zwei Konzentrationen in einer 1:1-Mischung von $\text{MeO}-\text{Ph}-\text{CH}=\text{N}-\text{Ph}-\text{OCOPr}$ und $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{COO}-\text{Ph}-\text{COO}-\text{Ph}-\text{OEt}$ ^[3] gemessen: Geräte HFX-90 und WH-90 der Fa. Bruker; Fourier-Transform-Technik ohne Stabilisierung. Diese Technik, zusammen mit der größeren Zahl und geringeren Breite der Linien, ermöglicht eine erheblich genauere Bestimmung der Kopplungskonstanten, verglichen mit früheren Messungen an $[^{14}\text{N}]\text{-Pyridin}$ ^[4]. So können trotz der kleinen Beträge der $^{15}\text{N}-\text{H}$ -Kopplungskonstanten brauchbare Kernabstände berechnet werden.

Man erhält sechs anisotrope $^1\text{H}-\text{H}$ - und drei anisotrope $^1\text{H}-^{15}\text{N}$ -Kopplungskonstanten (Tabelle 1), so daß die Posi-

tionen der Protonen und des Stickstoffkerns unabhängig bestimmbar sind. Zur Analyse der Spektren diente das modifizierte^[4] Programm UENANMRITR^[5]. Als indirekte Kopplungskonstanten verwendeten wir die von Roberts et al. gemessenen Werte^[6]. Bei Spektrum I wurden 83 Linien mit einer Standardabweichung von 0.42 Hz zugeordnet, bei Spektrum II 55 Linien (Standardabweichung 0.20 Hz). Den Vergleich zwischen gemessenem und berechnetem Spektrum I zeigt Abbildung 1; die für die Zeichnung angenommene Linienbreite beträgt 6 Hz.

Tabelle 1. Anisotrope Kopplungskonstanten [Hz] in $[^{15}\text{N}]\text{-Pyridin}$.

	I (8 Gew.-%)	II (4 Gew.-%)
D_{12}	-474.65	± 0.08
D_{13}	-80.90	± 0.19
D_{14}	-38.28	± 0.11
D_{15}	-49.87	± 0.29
D_{23}	-285.13	± 0.26
D_{24}	-43.58	± 0.16
D_{16}	39.78	± 0.14
D_{26}	15.21	± 0.31
D_{36}	12.43	± 0.22
-484.53	± 0.04	
-83.75	± 0.09	
-41.24	± 0.06	
-55.98	± 0.24	
-307.84	± 0.13	
-49.08	± 0.17	
44.65	± 0.09	
15.76	± 0.21	
12.87	± 0.11	

Aus den sechs $^1\text{H}-\text{H}$ -Kopplungskonstanten wurden mit einer gewichteten „least-square“-Prozedur^[7] zwei Orientie-