

- [2] G. Sedelmeier, Dissertation, Universität Freiburg 1978.
 [3] K. Mackenzie, J. Chem. Soc. 1965, 4646.
 [4] Vgl. O. Ermer, Angew. Chem. 89, 833 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 798 (1977).
 [5] DMS: UV-Atlas organischer Verbindungen, Bd. II, D 3/3. Verlag Chemie, Weinheim 1966.
 [6] S. J. Christol, D. C. Lewis, J. Am. Chem. Soc. 89, 1476 (1967); W. M. Macintyre, A. H. Tench, J. Org. Chem. 38, 130 (1973).
 [7] a) Kristalldaten: $a = 9.8991(4)$, $b = 12.3169(5)$, $c = 12.8885(4)$ Å, $z = 118.471(3)$, $\beta = 91.603(4)$, $\gamma = 91.089(3)^\circ$, $Z = 4$, Raumgruppe $P\bar{1}$, $R = 0.052$ ($R' = 0.069$), 3619 beobachtete Reflexe ($I \geq 2\sigma(I)$); Atomparameter sowie F_o/F_c -Listen sind auf Wunsch von den Autoren (C. K.) erhältlich. – b) Angegeben sind Mittelwerte der beiden unabhängigen Moleküle in der asymmetrischen Einheit.
 [8] Die Analyse von (10) entspricht der von anderen disubstituierten Benzolen, vgl. F. Brogli, E. Giovannini, E. Heilbronner, R. Schurter, Chem. Ber. 106, 961 (1973).
 [9] MINDO/3-Berechnungen [eV]: -8.04 ($b_2(\pi)$), -8.56 ($a_2(\pi)$), -8.75 ($a_1(\pi)$) und -9.18 ($b_1(\pi)$).
 [10] a) E. Heilbronner, J. P. Maier, Helv. Chim. Acta 57, 151 (1974); b) V. Boekelheide, W. Schmidt, Chem. Phys. Lett. 17, 410 (1972); c) T. Koenig, M. Tuttle, R. A. Wielcsek, Tetrahedron Lett. 1974, 2537.

Reaktivität eines Sulfonium-Ions in Schichtsilicaten vom Montmorillonit-Typ

Von Jürgen Gosselck und Ingrid Stahl[*]

Die Einlagerungsfähigkeit organischer Verbindungen in Schichtsilicate ist seit langem bekannt. Es lassen sich sowohl neutrale Moleküle einlagern als auch organische Kationen – darunter auch Sulfonium-Ionen^[1] – eintauschen^[2]. Wir haben jetzt die Reaktivität eines in Na-Bentonit – einem Schichtsilicat vom Montmorillonit-Typ^[3] – eingetauschten R_3S^+ -Ions untersucht und mit der des freien Salzes verglichen.

Um sicherzustellen, daß die Reaktionen innerhalb der Schichten ablaufen, lagerten wir das S-Benzyltetrahydrothiophenium-Ion als fixierten Reaktionspartner ein und ließen es auf ungeladene organische Moleküle bekannter Einlagerungsfähigkeit einwirken. Dieses Kation wurde gewählt, weil sich zeigte, daß in einem damit beladenen Bentonit bei 220°C nahezu quantitativ durch thermische Fragmentierung Tetrahydrothiophen entsteht. Mit Ethanol als Abfangreagens für das als Zwischenprodukt vermutete Benzyl-Kation erhielten wir den entsprechenden Benzylether. Bei Verwendung von Arenen im Überschuß (Glasautoklav, 220°C, 12 h) bildeten sich in allen Fällen mit guten Ausbeuten Benzyl-derivate (Tabelle 1). Unter gleichen Bedingungen – aber in Abwesenheit

Tabelle 1. Umsetzungen des S-Benzyltetrahydrothiophenium-Bentonits mit Benzol und Benzolderivaten.

Edukt	Produkte	Gesamt- ausbeute [%]	T [°C]	t [h]
Benzol	Diphenylmethan	60	220	12
		72	220	24
Toluol	o- und p-Tolyl- phenylmethan [a]	35	220	4
		85	220	12
Anisol	o- und p-Methoxyphenyl- phenylmethan [b]	73	220	12
Chlorbenzol	o- und p-Chlorphenyl- phenylmethan [c]	37	220	12
Brombenzol	o- und p-Bromphenyl- phenylmethan [d]	40	220	12
p-Xylol	Xylyl-phenylmethan	77	220	12

[a] Gaschromatographisch und 1H -NMR-spektroskopisch bestimmtes Verhältnis von ortho- zu para-Verbindung 40:60; [b] 38:62; [c] 32:68; [d] 33:67.

[*] Prof. Dr. J. Gosselck, Dr. I. Stahl
 Bereich Organische Chemie (ONM) der Gesamthochschule
 Heinrich-Plett-Straße 40, D-3500 Kassel

von Na-Bentonit – reagiert S-Benzyltetrahydrothiopheniumbromid nicht mit den Arenen.

Der Eintausch des S-Benzyltetrahydrothiophenium-Ions aus der wäßrigen Lösung des Bromids in den Na-Bentonit gelingt bei pH = 6.5–7. Der Schichtabstand des anschließend bei 130°C/0.05 Torr bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Bentonits wird dadurch von 10.1 auf 14.25 Å erhöht^[4].

Zur Ermittlung der Austauschkapazität des Bentonits wurden definierte Mengen gelösten Sulfoniumsalzes und Bentonit zusammen 45 min gerührt; nach Filtration und Auswaschen wurde der in der wäßrigen Lösung verbliebene und somit nicht eingetauschte Anteil als Sulfonium-Reineckeate bestimmt. Die in Tabelle 1 angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf eine Austauschkapazität von 66.5 mmol $[(CH_2)_4SCH_2C_6H_5]^+/100$ g Na-Bentonit.

Da die analytische Untersuchung des mit den Sulfonium-Ionen beladenen Bentonits (Na_2CO_3 -Auszug) die Anwesenheit von Bromid-Ionen – etwa aufgrund von Adsorptionseffekten – ausschloß, müssen die Umsetzungen kationoid und in den Schichten verlaufen. Die 001-Interferenzen der umgesetzten Bentonite zeigen, daß die Schichtstrukturen weitgehend erhalten bleiben. Nach einmaliger Reaktion wies der Bentonit noch ca. 50% der ursprünglichen Austauschkapazität auf (31.3 mmol/100 g). Erneut beladen ließ er sich wieder zur Reaktion mit Arenen verwenden und ergab gleich hohe Ausbeuten.

Eingegangen am 8. Dezember 1977,
 in veränderter Form am 8. Februar 1978 [Z 923]

- [1] J. W. Jordan, US-Pat. 2531 440 (1950); E. A. Hauser, US-Pat. 2531 812 (1950).
 [2] Übersicht: A. Weiss, Angew. Chem. 75, 113 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 2, 134 (1963); U. Hofmann, ibid. 80, 736 (1968) bzw. 7, 681 (1968); G. Lagaly, ibid. 88, 628 (1976) bzw. 15, 575 (1976); S. L. Swartz-Allen, E. Matijevic, Chem. Rev. 74, 385 (1974).
 [3] Bezugsquelle: Fa. Erbslöh, D-6220 Geisenheim, der wir auch für Versuchsmaterial danken.
 [4] Für die Röntgeninterferenzsaufnahmen danken wir dem Bereich Anorganische Chemie (Prof. Dr. Seifert).

Hexafluorophosphat des Bis(naphthalin)-Radikalkations

Von Heinz P. Fritz, Helmut Gebauer, Peter Friedrich und Ulrich Schubert[*]

Bei Untersuchungen der radikalischen Zwischenstufen anodischer Substitutionsreaktionen haben wir jetzt im Elektrolyt-system $CH_2Cl_2/0.02$ M Bu_4NPF_6 , das Naphthalin in 0.01 M Konzentration enthielt, bei $-45^\circ C$ in ungeteilter Zelle mit Zellspannungen von 10–8 V und Stromstärken von 0.5–2 mA cm^{-2} innerhalb 16 h rot-violette Nadeln der angenäherten Zusammensetzung $(C_{10}H_8)_2PF_6$ in bis zu 60proz. Stromausbeute an Platin-Anoden erhalten. Die meißelspitzenförmigen Kristalle lassen sich mit kaltem Dichlormethan waschen und im Hochvakuum trocknen, ergeben jedoch permanent zu tiefe C-Werte bei der Elementaranalyse. Im geschlossenen Röhrchen zersetzen sie sich bei $65^\circ C$, an Luft riechen sie intensiv nach Naphthalin, welches sich (im Mikroskop erkennbar) abscheidet. Das Massenspektrum zeigt Signale für Naphthalin, PF_4^+ und Binaphthyl, was auf einen möglichen Reaktionsweg dieses Radikalkationsals hinweist.

Besondere Bedeutung kommt der Röntgen-Strukturanalyse^[1] des Salzes $(C_{10}H_8)_2PF_6$ zu. Sie sollte neben der Absicherung der Zusammensetzung Aufschluß darüber geben, welche Wechselwirkungen für die Stabilisierung der Radikalkationen im Kristall verantwortlich sind. Wir fanden, daß die Naphtha-

[*] Prof. Dr. H. P. Fritz, Dr. H. Gebauer, Dipl.-Chem. P. Friedrich, Dr. U. Schubert
 Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
 Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

lin-Einheiten in parallel zur c-Achse der tetragonalen Elementarzelle verlaufenden Stapeln angeordnet sind (vgl. Abb. 1). Zwei aufeinanderfolgende $C_{10}H_8$ -Einheiten sind um 90° gegeneinander verdreht; die Drehachse verläuft durch die Molekülmitte. Mit 320 pm ist der Abstand der Naphthalin-Ebenen der kürzeste bisher zwischen Arenringen gefundene (van-der-Waals-Abstand von Aromaten 340 pm^[2], Graphit 335 pm, Ferrocen 325 pm) und deutet auf eine ausgeprägte Wechselwirkung zwischen den π -Elektronensystemen hin. In den Zwischenräumen zwischen vier Naphthalin-Stapeln liegen die PF_6^- -Ionen derart, daß sie von vier nächsten $C_{10}H_8$ -Molekülen umgeben sind, wobei die Naphthalin-Ebenen und eine Oktaeder-Ebene des Anions parallel sind. Als kürzeste Abstände zwischen Anionen und Kationen findet man F...H-Abstände von 251 pm (Summe der van-der-Waals-Radien 255 pm^[2]).

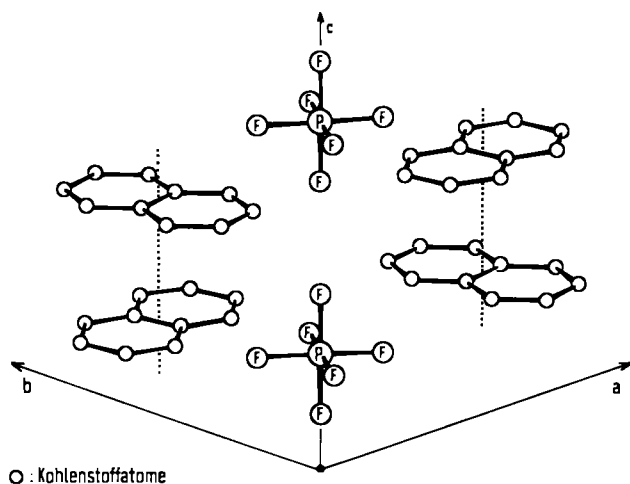


Abb. 1. Inhalt einer Elementarzelle von $(C_{10}H_8)_2PF_6$. Die P-Atome befinden sich auf der Raumdiagonale der Elementarzelle, die Schwerpunkte der Naphthalin-Systeme auf Geraden parallel zur c-Achse.

In $(C_{10}H_8)_2PF_6$ liegt die erste sicher bewiesene Columnarstruktur reiner Kohlenwasserstoff-Einheiten mit exakter Stapelung vor.

Eingegangen am 8. Februar 1978 [Z 924]

[1] 355 Strukturfaktoren ($I \geq 3\sigma$, Syntex P2₁/XTL, $\sin \theta / \lambda = 0.5043$, $\lambda = 71.069$ pm), $R = 0.048$; tetragonal, Raumgruppe $P4_2/n$, $Z = 2$, $a = b = 1156(2)$, $c = 640(1)$ pm, $V = 855 \cdot 10^6$ pm³.

[2] L. Pauling: Die Natur der chemischen Bindung, 3. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1973.

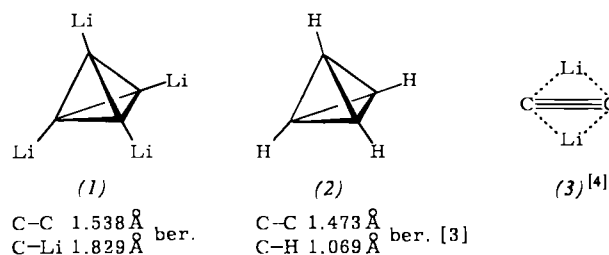
C_4Li_4 , Tetralithiotetrahedran?

Von Gerhard Rauscher, Timothy Clark, Dieter Poppinger und Paul von Ragué Schleyer^[*]

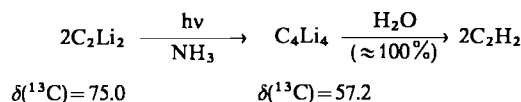
Dill berechnete, daß die Spannung in kleinen Cycloalkanringen durch Substituenten mit σ -Donor- und π -Acceptor-Eigenschaften verringert werden sollte. Er postulierte daher, daß Tetralithiotetrahedran (1) eine relativ stabile Verbindung sein müßte^[1]. Wir berichten über Fortschritte bei der Verwirklichung dieses Vorschlags. In Anbetracht des Interesses am Tetrahedran-Problem und der zahlreichen Synthesefehlschläge^[2] sind unsere Ergebnisse, wenn auch noch nicht eindeutig, so doch ermutigend.

[*] Prof. Dr. P. v. R. Schleyer, Dipl.-Chem. G. Rauscher, Dr. T. Clark, Dr. D. Poppinger [**]
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Derzeitige Adresse: Bayer AG, Zentralbereich ZF-Lit. Wiss. Abt., D-5090 Leverkusen.



Zur Lösung des Problems wurden theoretische und experimentelle Methoden benutzt. Bestrahlt man eine 0.01 M Lösung von Dilithioacetylen (3)^[4,5] in flüssigem Ammoniak 6 h bei $-45^\circ C$ mit einer Quecksilberhochdrucklampe, so verschwindet das ursprüngliche ^{13}C -NMR-Signal des C_2Li_2 bei $\delta = 75.0$, und es tritt ein Singulett bei $\delta = 57.2$ auf. Das neue Signal ist in Einklang mit der erwarteten sp -Hybridisierung eines Tetraedrankohlenstoffs^[2] und wird in Dimethylformamid-Lösung nicht verschoben. Beim Verdampfen des Ammoniaks erhält man ein lösungsmittelfreies, mikrokristallines Pulver^[6], das unter Argon bei $-20^\circ C$ stabil ist, sich aber bei Raumtemperatur langsam zersetzt. Der Feststoff sowie seine Lösungen in Ammoniak oder Dimethylformamid zeigen IR- und Raman-Spektren, die sich von denen des C_2Li_2 deutlich unterscheiden. Eine chemische Reaktion hat zweifellos stattgefunden, wenn auch die Hydrolyse des Produkts Acetylen in quantitativer Ausbeute liefert. Obwohl Trimere wie Hexalithiobenzol oder Hexalithioprismen ebenfalls nur ein einziges ^{13}C -NMR-Signal zeigen würden, sprechen unsere Befunde eher für Dimere wie Tetralithiotetrahedran oder Tetralithiocyclobutadien: In Feld-desorptionsmassenspektren^[7] wurden nur Linien für $m/e = 76$ ($C_4^7Li_4$) und 75 ($C_4^6Li_7Li_3$) gefunden; das Isotopenverhältnis stimmte in den Grenzen dieser Methode mit der Erwartung überein. Es wurden keine Linien beobachtet, die einem Ion $[C_2Li_2]^+$ für $n = 1, n \geq 3$ entsprechen. Dilithioacetylen zeigte keine Peaks bei $m/e = 76$ und 75; stattdessen traten die Ionen $m/e = 38$ und 37 auf. Wir schließen daraus, daß die Bestrahlung von (3) das Dimer C_4Li_4 ergibt.



Welche Struktur hat C_4Li_4 ? Wir hoffen, diese Frage noch experimentell klären zu können, doch sind ab-initio-Molekülorbital-Berechnungen an isolierten C_4Li_4 -Isomeren auch schon aufschlußreich. Neben (1) berechneten wir sieben weitere strukturelle Alternativen hoher Symmetrie mit minimalem Basissatz (RHF/STO-3G) unter Verwendung der „Gaussian 70“-Programmreihe^[8]. Die Geometrien gründen sich auf die bereits früher untersuchten C_4H_4 -Isomere^[3b]. (1) sowie die beiden stabilsten Singulett-Zustände (4) und (5) wurden vollständig optimiert. Die absoluten Energien von (1), (4) und (5) betragen -178.63982 , -178.74371 und -178.76442 Hartree (a. u.). Berechnungen mit dem „split-valence“-4-31G-Basissatz^[8] an den STO-3G-optimierten Strukturen ergaben absolute Energien von -180.66590 , -180.74831 und -180.79084 Hartree. Obwohl (5) um 26.7 kcal/mol stabiler als

