

- [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,  $\alpha = 118.471(3)$ ,  $\beta = 91.603(4)$ ,  $\gamma = 91.089(3)$ °,  $Z = 4$ , Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $R = 0.052$  ( $R' = 0.069$ ), 3619 beobachtete Reflexe ( $I \geq 2\sigma(I)$ ); Atompараметer sowie  $F_0/F_c$ -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] MNDO/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 Schichtsilikaten vom Montmorillonit-Typ

Von Jürgen Gosselck und Ingfried Stahl<sup>[\*]</sup>

Die Einlagerungsfähigkeit organischer Verbindungen in Schichtsilikate ist seit langem bekannt. Es lassen sich sowohl neutrale Moleküle einlagern als auch organische Kationen – darunter auch Sulfonium-Ionen<sup>[1]</sup> – eintauschen<sup>[2]</sup>. Wir haben jetzt die Reaktivität eines in Na-Bentonit – einem Schichtsilikat vom Montmorillonit-Typ<sup>[3]</sup> – 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 Benzyldeivate (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         | <i>o</i> - und <i>p</i> -Tolyl-phenylmethan [a]         | 35                  | 220    | 4     |
|                |   | 85                  | 220    | 12    |
| Anisol         | <i>o</i> - und <i>p</i> -Methoxyphenyl-phenylmethan [b] | 73                  | 220    | 12    |
| Chlorbenzol    | <i>o</i> - und <i>p</i> -Chlorphenyl-phenylmethan [c]   | 37                  | 220    | 12    |
| Brombenzol     | <i>o</i> - und <i>p</i> -Bromphenyl-phenylmethan [d]    | 40                  | 220    | 12    |
| <i>p</i> -Xylo | 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<sup>[4]</sup>.

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-Reineckeat 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. 2531440 (1950); E. A. Hauser, US-Pat. 2531812 (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 Röntgeninterferenzaufnahmen 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<sup>[\*]</sup>

Bei Untersuchungen der radikalischen Zwischenstufen analoger Substitutionsreaktionen haben wir jetzt im Elektrolytsystem  $CH_2Cl_2/0.02\text{ M }Bu_4NPF_6$ , das Naphthalin in 0.01 M Konzentration enthielt, bei -45°C in ungeteilter Zelle mit Zellspannungen von 10–8 V und Stromstärken von 0.5–2 mA cm<sup>-2</sup> 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 meißelpitzenförmigen 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°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 Radikalkationsalzes hinweist.

Besondere Bedeutung kommt der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[1]</sup> 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