

- [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  $F_0/F_c$ -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] 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<sup>[1]</sup> – eintauschen<sup>[2]</sup>. Wir haben jetzt die Reaktivität eines in Na-Bentonit – einem Schichtsilicat 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 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-Platt-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. 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<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