

Die Autoren von Beiträgen, die für eine Veröffentlichung als „Zuschriften“ in Frage kommen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihrer Manuskripte an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

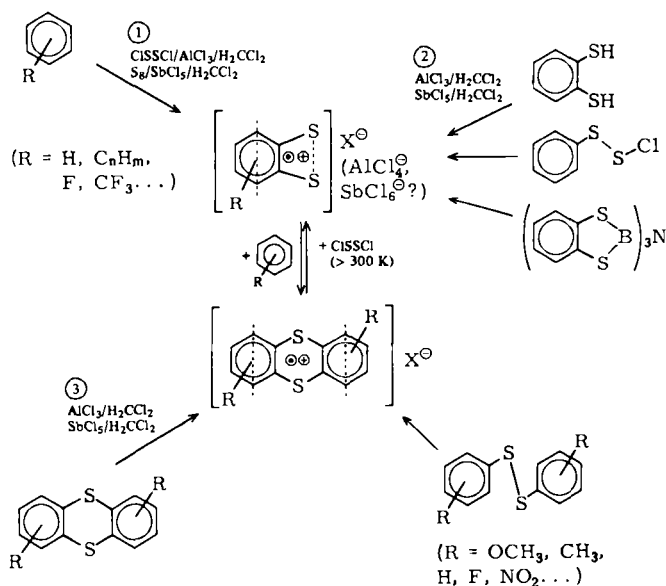
Elektronenspinresonanz-Untersuchungen zur Schwefel-Katalyse der technischen Benzol-Dichlorierung**

Von Hans Bock*, Udo Stein und Peter Rittmeyer

Professor Klaus Weissermel zum 60. Geburtstag gewidmet

Bekannt ist^[1], daß bei der Dichlorierung von Benzol in Suspension mit 1.5% FeCl₃ eine Zugabe von Schwefel (oder Schwefelverbindungen wie Dichlordisulfan oder Thianthren^[2]) die Selektivität beträchtlich erhöht: Die Ausbeute an 1,4-Dichlorbenzol steigt von 47% auf rund 75%, die des *ortho*-Isomers sinkt von 37% auf etwa 22%^[1,2].

Die industriellen Chlorierungsbedingungen legen eine Radikalkation-Zwischenstufe nahe. Daher bietet sich die hochempfindliche (Konzentration etwa 10⁻⁵ M, Temperaturen bis 180 K) ESR-Spektroskopie an, um Informationen über den Ablauf der Schwefel-katalysierten, selektiven Benzol-Dichlorierung zu erhalten. Vorläufige Ergebnisse haben wir im Schema 1 zusammengefaßt:



Schema 1

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. U. Stein, P. Rittmeyer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Radikationen, 53. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Land Hessen, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Schlosser-Stiftung (Stipendium P. R.) unterstützt. – 52. Mitteilung: J. Giordan, M. Eiser, H. Bock, H.-W. Roesky, *Phosphorus Sulfur* 12 (1982), im Druck.

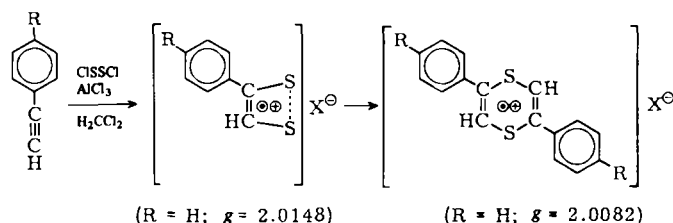
1. Werden Benzol oder seine Alkyl- oder Fluor-Derivate mit zwei *ortho*-Wasserstoffatomen in Dichlormethan bei 180–200 K mit S₂Cl₂ und AlCl₃ oder mit S₈ und SbCl₅ versetzt, so beobachtet man hyperfein-strukturierte ESR-Spektren der entstehenden Radikalkationen. Für die Stammverbindung (R=H) ist aus ³³S-, ¹³C- und ²H-Isotopenmarkierung auf eine Struktur mit C_{2v}-Symmetrie zu schließen: Vermutlich liegt in Lösung ein ringgeschlossenes Benzodithiet-Radikalkation vor. Bei Erwärmen auf Raumtemperatur treten bei höherem Feld (R=H: g=2.0153→2.0084) zusätzlich die bekannten^[2] ESR-Signale der stabilen Thianthren-Radikalkationen auf.

2. Bei Oxidation zahlreicher Benzolderivate^[2] – in Schema 1 sind als Beispiele 1,2-Benzoldithiol, Chlor(phenyl)disulfan und Tris(1,3,2-benzodithiaboroly)amin angeführt – mit den bewährten wasser- und sauerstoff-freien Agenssystemen AlCl₃/H₂CCl₂^[3b] oder SbCl₅/H₂CCl₂^[3a] resultieren ebenfalls Lösungen, an denen sich die ESR-Signale des unbekannten *o*-Phenylendithio-Radikalkations und des bekannten Thianthren-Radikalkations messen lassen.

3. Die Oxidation gleichartig substituierter Thianthrene und Diphenyldisulfane führt zu jeweils identischen Thianthren-Radikalkationen^[2,3]. Bei Zugabe von Dichlordisulfan und Temperaturerhöhung treten zusätzlich die ESR-Signale der substituierten *o*-Phenylendithio-Radikalkationen auf.

Hinweise auf die bevorzugte 1,4-Dichlorierung von Benzol lassen sich dem ESR-Befund entnehmen, daß für Substituenten R in den im Schema 1 gestrichelt eingezeichneten „Knotenstellen“ keine Signale beobachtet werden, d. h. hier nur geringe positive Ladung und somit höchste Elektronendichte für einen elektrophilen Angriff anzutreffen ist^[2,3].

Photoelektronen-spektroskopisch optimierte Gasphasenpyrolysen^[2] – z. B. die Abspaltung von Propen aus 2-Methyl-2,3-dihydro-1,4-benzodithian – legen nahe, daß sich Benzodithiet präparativ isolieren^[4] und so seine Chlorierung untersuchen läßt. Weitere ESR-Experimente mit dem Ziel, reaktive Schwefel-Spezies wie ClSS⁺AlCl₄⁻ durch ihre Reaktionsprodukte nachzuweisen, zeigen, daß die Oxidation in Gegenwart von Schwefel auch auf andere π-Systeme anwendbar ist. So reagieren substituierte Phenylacetylene unter den Bedingungen von Schema 1 nicht zu *o*-Phenylendithio- und Thianthren-Radikalkationen, sondern nach^[2,4]



zu 3-Phenyl-1,2-dithiet- und weiter zu 2,5-Diphenyl-1,4-dithiin-Radikalkationen^[2].

Eingegangen am 14. April 1982 [Z 11]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1145–1154

[1] Die Chlorierung von Benzol unter Zusatz von FeCl₃/S₈ wird im Werk Griesheim der Hoechst AG in technischem Maßstab durchgeführt (R.

Sammet, Vorlesung „Aromatische Zwischenprodukte“, Universität Frankfurt, Wintersemester 1978/1979; vgl. hierzu *Ullmanns Encyclopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 9, S. 499 f., Verlag Chemie, Weinheim 1975; K. Weissmerl, H. J. Arpe: *Industrielle Organische Chemie*, 2. Aufl., S. 329, Verlag Chemie, Weinheim 1978.

- [2] U. Stein, Dissertation, Universität Frankfurt 1980; P. Rittmeyer, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1981, und zit. Lit.; vgl. auch J. Giordan, H. Bock, *Chem. Ber.* 115 (1982), im Druck, zit. Lit.
- [3] Zur Erzeugung von Schwefel- und Silicium-Radikalkationen vgl. z. B. a) H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise, U. Henkel, J. Meinwald, W. Schulz, R. Schlecker, D. Seebach, A. Semkow, U. Stein, *Chem. Ber.* 113 (1980) 289, 3280; 114 (1981) 2622, 2632; b) H. Bock, W. Kaim, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 9.
- [4] So läßt sich 3,4-Bis(trifluormethyl)-1,2-dithiet aus Hexafluor-2-butan und Schwefeldampf synthetisieren [Strukturbestimmung: J. L. Hencher, Q. Sheng, D. G. Tuck, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 899] und mit konz. H_2SO_4 zum Radikalkation oxidieren [G. A. Russel, R. Tanikoga, E. R. Talaty, *ibid.* 94 (1971) 6125, zit. Lit.].

$S_6N_5O_4$, eine Verbindung mit cyclischem Radikalkation $S_3N_3O_4^+$ und cyclischem Anion $S_3N_3O_4^-$ in getrennten Stapeln**

Von Herbert W. Roesky*, Michael Witt,

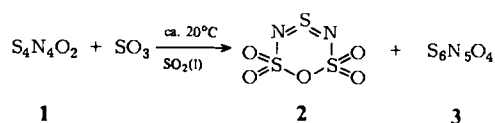
Jürgen Schimkowiak, Martin Schmidt,

Mathias Noltemeyer und George M. Sheldrick

Professor Klaus Weissmerl zum 60. Geburtstag gewidmet

Bei der Reaktion von Tetraschwefeltetranitrid mit Schwefeltrioxid oder anderen Lewis-Säuren entstehen in der Regel 1:1-Addukte^[1]. In diesen Verbindungen ist ein Stickstoffatom von S_4N_4 an das elektrophile Zentrum des Reaktionspartners gebunden. Die Struktur des Edukts S_4N_4 (mit allen vier Stickstoffatomen in einer Ebene) ändert sich dabei zu einer Sattelkonformation, in der die Schwefelatome annähernd ein Quadrat bilden; die transannuläre Schwefel-Schwefel-Wechselwirkung im S_4N_4 wird dabei aufgehoben.

Läßt man hingegen das *S,S*-Dioxid $S_4N_4O_2$ ^[4a] 1 mit SO_3 im Molverhältnis 1:2 in flüssigem SO_2 reagieren, so entsteht neben dem bekannten $S_3N_3O_5$ ^[4b] 2 (80%) auch die neue Verbindung $S_6N_5O_4$ 3 (20%).



Die grünscharzen Kristalle von 3 sind extrem empfindlich gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit; sie lassen sich nicht ohne Zersetzung wieder in Lösung bringen.

Wie die Röntgen-Strukturanalyse [monokliner Einkristall, Raumgruppe $P2_1/n$, $a = 700.7(3)$, $b = 1216.8(4)$, $c = 1154.2(3)$ pm, $\beta = 103.61(2)^\circ$; $MoK\alpha$ -Strahlung, 1140 symmetrieunabhängige Reflexe mit $F > 4\sigma(F)$, $R = 0.0611$, $R_w = 0.0563$] ergab, setzt sich 3 aus dem Radikalkation $S_3N_3O_4^+$ und dem Anion $S_3N_3O_4^-$ zusammen (Fig. 1). Die Strukturen des Kations^[5] sowie des Anions^[8] mit jeweils anderen Gegenionen sind bereits bekannt. In 3 liegen nun getrennte Stapel dieser Ionen nebeneinander vor.

Die Kationen sind in 3 als locker gebundene zentrosymmetrische Dimere enthalten: Zwei $S \cdots S$ -Abstände von

294.7 pm zwischen jeweils zwei Radikalkationen sind deutlich kürzer als der van-der-Waals-Abstand von 350 pm.

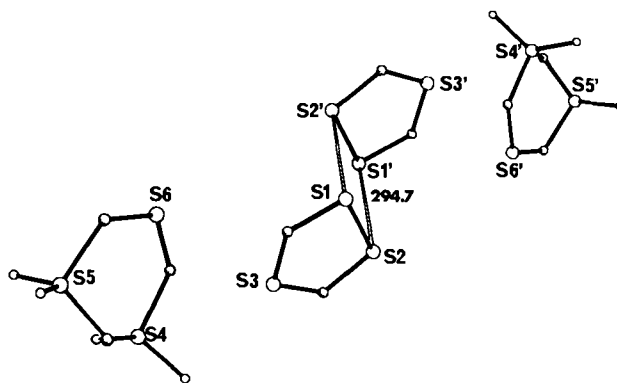


Fig. 1. Struktur der Verbindung 3 im Kristall. Die wichtigsten Abstände betragen (pm, Standardabweichungen in Klammern): S1—S2 215.4(3), S1(2)—N1(2) 159.8 (Mittelwert), N1(2)—S3 157.8 (Mittelwert); N4(5)—S6 154.3 (Mittelwert), N4(5)—S4(5) 167.6 (Mittelwert), N3—S4(5) 158.7 (Mittelwert), S4(5)—O1(2,3,4) 142.8 (Mittelwert).

Der strukturelle Aufbau von 3 mit Radikaleigenschaften könnte als Modell für die Synthese von Elektronenleitern aus Nichtmetallen dienen.

Eingegangen am 8. Februar 1982 [Z 145]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1273–1280

[1] A. Gieren, C. Hahn, B. Dederer, H. W. Roesky, N. Amin, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 447 (1978) 179.

[4] a) H. W. Roesky, W. Schaper, O. Petersen, T. Müller, *Chem. Ber.* 110 (1977) 2695; b) E. Rodek, N. Amin, H. W. Roesky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 457 (1979) 123.

[5] B. Krebs, G. Henkel, S. Pohl, H. W. Roesky, *Chem. Ber.* 113 (1980) 226.

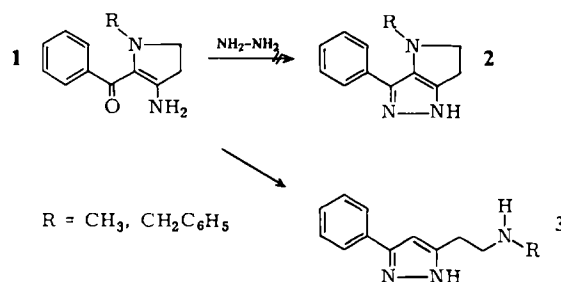
[8] H. W. Roesky, W. Grosse Böwing, I. Rayment, H. M. M. Shearer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 735.

Ungewöhnliche Reaktion von Hydrazin mit β -Aminovinylnketonen

Von Rudolf Kunstmann* und Erich F. Paulus

Professor Klaus Weissmerl zum 60. Geburtstag gewidmet

Für die Bildung von Pyrazolen aus β -Aminovinylnketonen oder 1,3-Dicarbonylverbindungen und Hydrazin oder Hydrazin-Derivaten gibt es zahlreiche Beispiele^[1]. Unerwartet war deshalb, daß 3-Amino-2-benzoyl-4,5-dihydropyrrole 1 mit überschüssigem Hydrazin nicht zu den gewünschten 1,4,5,6-Tetrahydro-pyrrolo[3,2-c]pyrazolen 2, sondern zu 5-(2-Aminoethyl)-3-phenyl-1H-pyrazolen 3 reagieren.



[*] Dr. R. Kunstmann, Dr. E. F. Paulus
Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80

[*] Prof. Dr. H. W. Roesky, Dr. M. Witt, J. Schimkowiak, M. Schmidt, Dr. M. Noltemeyer, Prof. Dr. G. M. Sheldrick
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Hoechst AG, Frankfurt am Main, unterstützt.