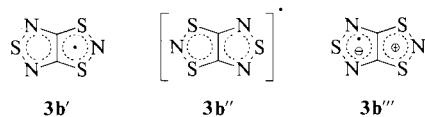


leicht abgeknickt. Die S-N-Abstände sind in **3b** in beiden Molekülteilen mit 1.65 bzw. 1.64 Å etwa gleich groß und sprechen für Einfachbindungen mit partiell Doppelbindungscharakter (BDTA^[1b]: 1.65 Å, BBDTA[⊕]^[8]: 1.62 Å). $d(S-N) = 1.62$ Å wurde auch im **3b**-Analogon 1,4-Dithia-2,3,5,6-tetraazapentalen^[9] gefunden. Auch die C-C-Bindung (1.426(4) Å) sowie die C-N- und die C-S-Bindungen (1.32 Å bzw. 1.73 Å) werden am besten als Einfachbindungen mit partiell Doppelbindungscharakter beschrieben. Der Vergleich der Bindungslängen in **3b** mit denen in Dithiazoliumsalzen, Dithiazolylen und Thiadiazolen weist darauf hin, daß der Grenzformel **3b'** mehr Gewicht gegeben werden sollte als **3b''**. Eine adäquate Beschreibung gibt **3b'''**, berücksichtigt man, daß das Molekül planar ist.



Während bei anderen Dithiazol-Radikalen relativ kurze intermolekulare S···S-Kontakte (z. B. bei BDTA^[1b] 3.17 Å) gefunden werden, beträgt bei **3b** der kürzeste intermolekulare S···S-Abstand 3.38 Å; der Abstand zwischen den Molekülebenen entspricht mit 3.7 Å sogar dem van-der-Waals-Abstand. Offenbar macht die Spindelokalisation über das ganze Molekül engere intermolekulare Kontakte unnötig.

Das ESR-Spektrum von **3b** steht in Einklang mit den Befunden der Röntgenstrukturanalyse. Man erhält in Dichlormethan (20 °C) ein Triplett [$\alpha(N) = 11.21$ G für N1] von Quintetts [$\alpha(N) = 0.85$ G für die äquivalenten Atome N2 und N3]. Der g -Wert beträgt 2.0061. Die Stickstoff-Kopplungskonstanten der bislang bekannten 1,3,2-Dithiazol-2-yle liegen im Bereich von 10.4–11.4 G^[10]. Dagegen haben einfache 1,2,5-Thiadiazol-Radikalionen mit zwei äquivalenten N-Atomen $\alpha(N)$ -Werte von ca. 5.3 G^[11].

Das bei niedriger Ionisierungsenergie erhaltene Massenspektrum von **3b** hat erwartungsgemäß einen intensiven Molekülpeak. Die IR-Spektren von **3a** und **3b** sind sehr einfach und ähneln einander im Bandenmuster. Im UV-VIS-Spektrum von **3b** in Dichlormethan findet man neben einer breiten Bande bei 595.5 nm (blaue Farbe) Banden bei 373.2, 346.3 und 267.7 nm; die langwelligste Bande zeigt in unpolaren Lösungsmitteln Schwingungsfeinstruktur.

Arbeitsvorschriften

5: Zu einer Lösung von 906 mg (11.61 mmol) Na₂S in 50 mL 70 proz. Ethanol werden 900 mg (5.81 mmol) **4**, gelöst in 5 mL Ethanol, gegeben. Nach 45 min wird die nun hellorange Lösung bis zur Trockene eingeengt. Der Rückstand wird zweimal mit je 15 mL Ethanol extrahiert und der Ethanol-Extrakt bis zur Trockene eingedampft. Der dunkelorange, glasartige Feststoff wird im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 575 mg (51%). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1415$ (w), 1375 (w), 1290 (s), 1220 (m), 1190 (m), 1015 (s) 795 (m), 605 (w) cm⁻¹.

3a: 700 mg (3.61 mmol) fein gepulvertes **5** werden in 40 mL Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und auf –20 °C gekühlt. In die Suspension wird 10 min Chlor eingeleitet. Nach weiteren 10 min läßt man das Reaktionsgemisch auf –5 °C erwärmen, zieht überschüssiges Chlor ab und zentrifugiert. Die gelbe Lösung wird eingeengt, der ölige Rückstand in 30 mL Dichlormethan aufgenommen und bei 20 °C mit 0.42 g (3.65 mmol) Trimethylsilylazid versetzt. Nach beendeter Stickstoffentwicklung (ca. 1 h) wird der hellorange Feststoff abgetrennt und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 270 mg (38% bezogen auf eingesetztes **5**). IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1163$ (vw), 1005 (vw), 895 (vw), 827 (s), 773 (w), 733 (s), 549 (w), 521 (m), 509 (s), 421 (m), 401 (vw) cm⁻¹. $F_p = 195\text{--}196$ °C (Zers.).

3b: Zu einer stark gerührten Suspension von 1.5 g (8.6 mmol) fein pulverisiertem Natriumdithionit in 15 mL Acetonitril werden 100 mg (0.51 mmol) **3a** gegeben. Das Reaktionsgemisch wird mit 20 mL Petrolether überschichtet. Nach wenigen Minuten wird die nun blaue Petroletherphase durch frischen Petrolether ersetzt; das Verfahren wird so lange fortgesetzt, bis die Petroletherphase farblos bleibt. Die vereinigten Petroletherphasen werden bis zur Trockene eingeengt; Reinigung durch Sublimation im Vakuum ist möglich. Ausbeute:

55.9 mg (68%) schwarze Nadeln. IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1347$ (vw), 1214 (m), 833 (vw), 779 (m), 775 (s), 680 (s), 671 (w), 505 (m), 485 (m) cm⁻¹. Zersetzung ab ca. 100 °C.

Eingegangen am 30. März 1989 [Z 3265]

- [1] a) G. K. MacLean, J. Passmore, M. J. Schriver, P. S. White, D. Bethell, R. S. Pilkington, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 807–808; G. K. MacLean, J. Passmore, M. N. S. Rao, M. J. Schriver, P. S. White, D. Bethell, R. S. Pilkington, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1985, 1405–1416; b) E. G. Awere, N. Burford, C. Mailer, J. Passmore, M. J. Schriver, P. S. White, A. J. Banister, H. Oberhammer, L. H. Sutcliffe, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 66–69.
- [2] G. Wohmershäuser, M. Schnauber, T. Wilhelm, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 573–574; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 120 (1985) 323–326.
- [3] L. M. Weinstock, I. Shinkai in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 6/4 B, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 513–543.
- [4] N. M. Atherton, J. N. Ockwell, R. Dietz, *J. Chem. Soc. A* 1967, 771–777; H. Bock, P. Hänel, R. Neidlein, *Phosphorus Sulfur* 39 (1988) 235–252.
- [5] G. Wohmershäuser, M. Schnauber, T. Wilhelm, L. H. Sutcliffe, *Synth. Met.* 14 (1986) 239–244; E. Dormann, M. J. Nowak, K. A. Williams, R. O. Angus, Jr., F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2594–2599.
- [6] J. L. Morris, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1987, 217–223.
- [7] **3b:** monoklin, $P2_1/c$, $a = 9.4071$ (8), $b = 3.6967$ (4), $c = 15.0071$ (11) Å, $\beta = 104.56$ (1) °, $Z = 4$; 896 unabhängige Reflexe (M_{w}), $1.5^\circ \leq \Theta \leq 26^\circ$, davon 782 beobachtet mit $F_{\text{2}}^2 \geq 2.0\sigma (F_{\text{2}}^2)$, 74 Parameter, $R = 0.032$, $R_{\text{w}} = 0.035$. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53887, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [8] G. Wohmershäuser, G. Wortmann, M. Schnauber, *J. Chem. Res. (S)* 1988, 358–359.
- [9] J. Kane, R. Schaeffer, *Cryst. Struct. Commun.* 10 (1981) 1403–1404.
- [10] K. F. Preston, J. P. B. Sandall, L. H. Sutcliffe, *Magn. Reson. Chem.* 26 (1988) 755–759.
- [11] C. L. Kwan, M. Carmack, J. K. Kochi, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1786–1792.

Erste PE-spektroskopische Untersuchungen von Lithium-, Natrium- und Kalium-*tert*-butoxid **

Von *Manfred Braun**, *Delia Waldmüller* und *Bernhard Mayer*

Die von mehreren Chemikergenerationen vielseitig genutzten Reagenzien Lithium-, Natrium- und Kalium-*tert*-butoxid liegen weder im Kristall noch in unpolaren Solventien monomer vor, was die üblichen Formelschreibweisen $\text{LiOC(CH}_3)_3$ **1**, $\text{NaOC(CH}_3)_3$ **2** und $\text{KOC(CH}_3)_3$ **3** suggerieren. So weisen Röntgenstrukturanalysen Kalium-*tert*-butoxid als Tetramer aus^[11], während beim entsprechenden Natriumalkoholat sowohl Hexamere als auch Nonamere nebeneinander vorliegen^[2, 3]. Eine unvollständige röntgenographische Untersuchung läßt auch bei Lithium-*tert*-butoxid auf das Vorliegen hexamerer Assoziate schließen^[4]. In THF bilden die Alkoxide **1**–**3** ausnahmslos Tetramere, wohingegen das Lithiumalkoholat **1** in Benzol, Toluol und Cyclohexan zu Hexameren^[5–7] aggregiert^[8]. Selbst in der Gasphase (bis ca. 200 °C) dissoziieren die leicht sublimierbaren Alkoxide nicht zu Monomeren. So soll massenspektrometrischen Untersuchungen zufolge gasförmiges Lithium-*tert*-butoxid ausschließlich hexamer vorliegen^[9]. Neben Hexameren lassen sich bei Natrium-*tert*-butoxid auch Heptamere in der Gasphase nachweisen^[12], während gasförmiges Kalium-*tert*-butoxid laut Massenspektren tetramer ist^[11].

[*] Prof. Dr. M. Braun, Dipl.-Chem. D. Waldmüller, Dr. B. Mayer
Institut für Organische und Makromolekulare Chemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Mit dem Ziel, die von einem Lösungsmittel unbeeinflußten, „inhärenten“ Eigenschaften der aggregierten Alkoholate **1–3** zu studieren, haben wir Photoelektronen(PE)-Spektren dieser Verbindungen im Gaszustand bei Temperaturen zwischen 150 und 180 °C aufgenommen^[10, 11]. In Abbildung 1 sind unter dem PE-Spektrum des Lithium-*tert*-butoxids die nach dem MNDO-Verfahren^[12] berechneten Orbitalenergien verschiedener großer Aggregate aufgeführt. Daß die charakteristische breite Doppelbande ① im Bereich von 8.0 bis 9.8 eV von Molekülorbitalen mit überwiegenden Beiträgen der Sauerstoffatome herrühren dürfte, ergibt sich schon durch Vergleich mit dem PE-Spektrum des *tert*-Butylalkohols, dessen niedrigstes Ionisierungspotential 10.23 eV beträgt^[13]. Diese Vermutung wird durch die Gegenüberstellung des Alkoxidspektrums mit den berechneten Orbitalenergien bestätigt (Abb. 1).

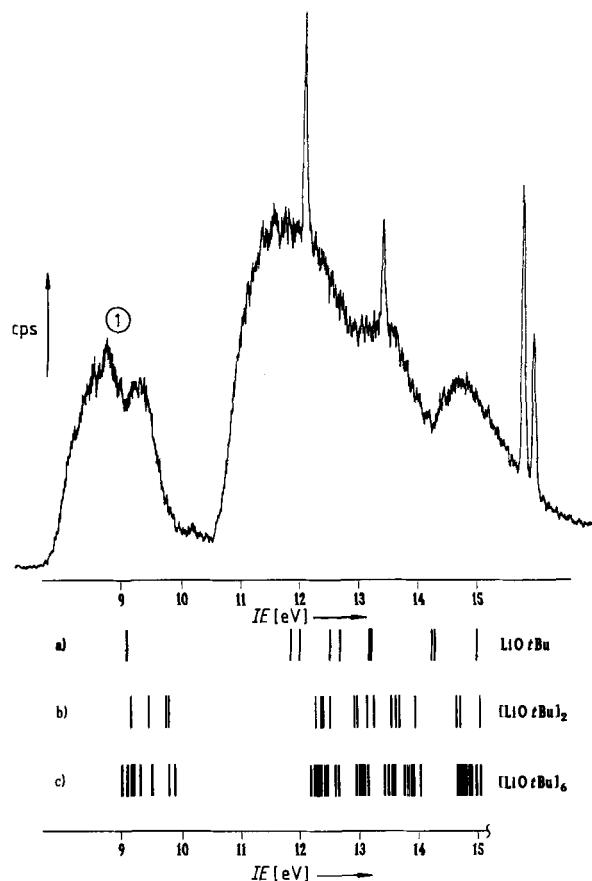
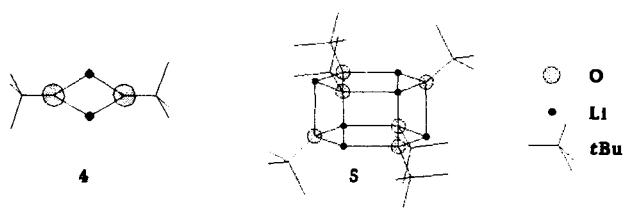


Abb. 1. PE-Spektrum von Lithium-*tert*-butoxid in der Gasphase sowie berechnete Orbitalenergien [eV] für monomeres, dimeres und hexameres Lithium-*tert*-butoxid.

Die den nichtbindenden Elektronenpaaren des Sauerstoffatoms zuzuordnenden Orbitalenergien von 9.08 eV der entarteten HOMOs im Monomer (Zeile a) stehen in deutlichem Gegensatz zu der spektroskopisch beobachteten breiten Aufspaltung der Bande ①. Diese Verbreiterung ließe sich mit einer in der Gasphase bestehenden Aggregation erklären^[14]: So sagen die Rechnungen bereits für das dimere Lithium-*tert*-butoxid vier von den übrigen Orbitalen deutlich abgesetzte HOMOs voraus (Zeile b). Hierbei ist die Struktur **4** mit planarem Vierring zugrundegelegt^[15]. Da Lithium-*tert*-butoxid massenspektrometrischen Untersuchungen zufolge im gasförmigen Zustand ein Hexamer ist^[9], schien insbesondere dessen Berechnung erforderlich. Dabei wurde die Struktur **5**, in welcher jedes Sauerstoffatom mit drei Lithiumatomen koordiniert ist^[16], vorgegeben. Erwartungsgemäß



ergibt sich hierbei (Zeile c) eine im Vergleich zum Dimer noch weitergehende Aufspaltung im Bereich ①^[17].

Ein Vergleich des PE-Spektrums von gasförmigem Lithium-*tert*-butoxid mit denen von Natrium- und Kalium-*tert*-butoxid (Abb. 2) zeigt eine deutliche Verschiebung des

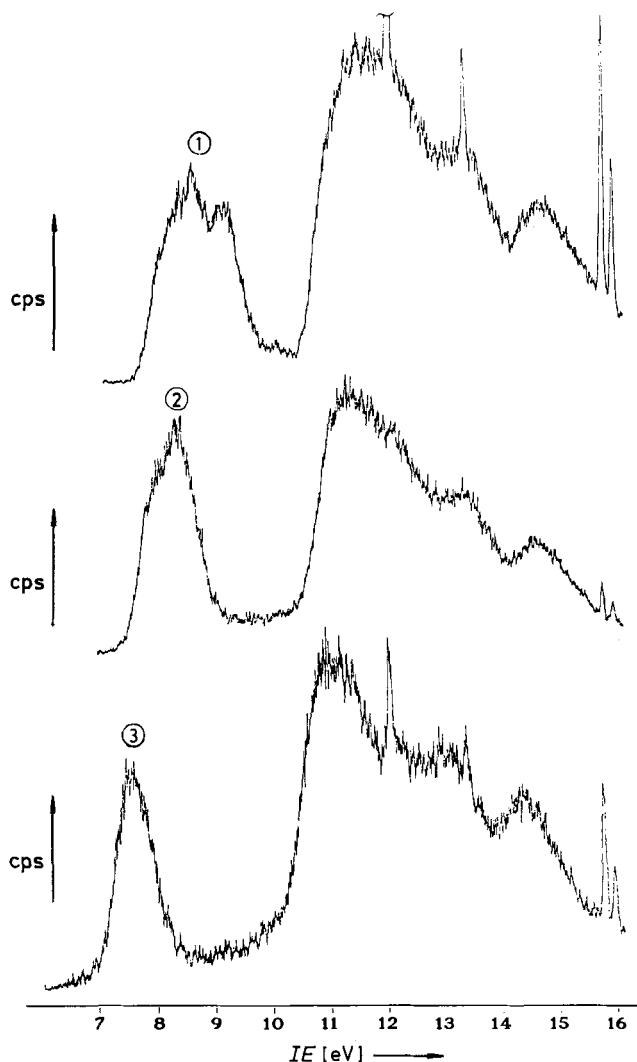


Abb. 2. PE-Spektren von Lithium- (oben), Natrium- (Mitte) und Kalium-*tert*-butoxid (unten) in der Gasphase.

niedrigsten Ionisierungspotentials zu geringeren Energiewerten beim Übergang von Lithium über Natrium zu Kalium (vgl. ①, ②, ③).

Geht man davon aus, daß die Metall-Sauerstoff-Bindung in der Reihenfolge „LiOtBu“ < „NaOtBu“ < „KOtBu“ zunehmend ionischen Charakter hat, so scheinen diese Spektren die Annahme zu untermauern, daß die Ionisierung der Alkoholate zum Radikalion um so leichter gelingt, je höher die Elektronendichte am Sauerstoffatom ist. Die MNDO-Rechnungen ergeben im Fall des hexameren Lithium-*tert*-butoxids eine Ladung von –0.45 am Sauerstoffatom, im

Monomer dagegen von -0.60 . Demnach sollte eine höher aggregierte Spezies schwerer ionisierbar sein, was für Hydroxide des Lithiums, Natriums und Kaliums bereits PE-spektroskopisch gezeigt werden konnte^[18]. Ob sich Ionisierungspotentiale jedoch generell mit einer Ladungstrennung in Alkalimetall-Heteroatom-Bindungen korrelieren lassen, müßte geprüft werden.

Eingegangen am 20. Februar 1989 [Z 3180]

- [1] E. Weiss, H. Alsdorf, H. Kühr, H.-F. Grützmacher, *Chem. Ber.* **101** (1968) 3777–3786.
- [2] T. Greiser, E. Weiss, *Chem. Ber.* **110** (1977) 3388–3396.
- [3] J. E. Davies, J. Kopf, E. Weiss, *Acta Crystallogr. Sect. B* **38** (1982) 2251–2253.
- [4] K. Huml, *Czech. J. Phys. B* **15** (1965) 699–700. Auch neuere Untersuchungen erbrachten infolge mangelhafter Kristallqualität noch keinen abschließenden Strukturbeweis, jedoch deuten die vorliegenden Daten auf hexamere Assoziation hin (E. Weiss, persönliche Mitteilung 1989).
- [5] Thermoelektrische, kryoskopische und ebullioskopische Molmassenbestimmungen: V. Halaska, L. Lochmann, D. Lim, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **33** (1968) 3245–3253.
- [6] Vergleich der IR-Spektren in Lösung und in Substanz: P. Schmidt, L. Lochmann, B. Schneider, *J. Mol. Struct.* **9** (1971) 403–411.
- [7] ⁷Li-Relaxation: G. E. Hartwell, A. Allerhand, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 4415–4418.
- [8] Dissoziation zu Monomeren und freien Ionen ist bisher lediglich in DMSO beobachtet worden: J. H. Exner, E. C. Steiner, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1782–1787.
- [9] G. E. Hartwell, T. L. Brown, *Inorg. Chem.* **5** (1966) 1257–1259. Die mit der RPD (Retarding Potential Difference)-Technik aufgenommenen Massenspektren zeigen schon bei einem Auftretenspotential von 9.6 eV einen $\text{Li}_6\text{R}_3^{\oplus}$ -Peak hoher Intensität, während kleinere Fragmente wie $\text{Li}_4\text{R}_3^{\oplus}$ erst bei wesentlich höheren Potentialen erscheinen.
- [10] Gerät UPG 200 der Firma Leybold-Heraeus, Köln; He-I-Linie; Eichpeaks: Xe (12.14, 13.44 eV) und Ar (15.76, 15.94 eV).
- [11] Bisher sind unseres Wissens keine PE-spektroskopischen Untersuchungen von Alkalimetallalkoholaten in der Gasphase durchgeführt worden. Über eine PE-Messung an mit Methanol bedampften Lithiumoberflächen ist vor einiger Zeit berichtet worden: J. A. Schultz, S. M. Gates, L. G. Pedersen, R. C. Jarnagin, *Chem. Phys. Lett.* **72** (1980) 156–161; *Surf. Sci.* **118** (1982) 634–648.
- [12] M. J. S. Dewar, W. Thiel, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 4899, 4907; *QCPE* **438**, *QCPE Bull.* **2** (1982) 63. Herrn Prof. H.-D. Martin (Universität Düsseldorf) danken wir für anregende Diskussionen im Zusammenhang mit der Durchführung der Rechnungen.
- [13] A. D. Baker, D. Betteridge, N. R. Kemp, R. E. Kirby, *Anal. Chem.* **43** (1971) 375–381; M. B. Robin, N. A. Kuebler, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1** (1972/73) 13–28; H. Ogata, H. Onizuka, Y. Nihei, H. Kamada, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **46** (1973) 3036–3040.
- [14] In diesem Zusammenhang erscheinen massen- sowie PE-spektroskopische Untersuchungen bei höheren Temperaturen sinnvoll, da unter diesen Bedingungen die Dissoziation zu Monomeren denkbar wäre (vgl. [18]). Entsprechende Untersuchungen sind in Vorbereitung.
- [15] Diese Struktur ergibt sich aus ab-initio-Berechnungen z. B. von $(\text{LiOH})_2$: K. Raghavachari, *J. Chem. Phys.* **76** (1982) 5421–5426; vgl. auch E. Kauffmann, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1856–1858, zit. Lit.
- [16] Optimierte Geometrie: Li-O 2.10, O-C 1.38, C-C 1.58 Å. Zur Vereinfachung wurde bei den Rechnungen D_{3d} -Symmetrie vorausgesetzt. Analoge Strukturen sind bei Keton-Enolaten sowie lithiierten sekundären Amiden experimentell gefunden worden: P. G. Williard, G. B. Carpenter, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 462–468; D. Seebach, unveröffentlicht.
- [17] Nach MNDO berechnete MO-Energien [eV] (Symmetrien der höchsten besetzten Orbitale) von **5**: 9.004 (E_g), 9.110 (E_u), 9.196 (A_{2u}), 9.198 (A_{2u}), 9.319 (E_u), 9.509 (E_g), 9.794 (A_{1g}), 9.900 (A_{1u}).
- [18] J. M. Dyke, M. Feher, A. Morris, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **41** (1986) 343–355.

Oxidative Fluorierung von Arenen

Von Jan H. H. Meurs*, David W. Sopher und Wolf Eilenberg

Selektiv fluorierte Arene, oftmals biologisch aktiv, werden vielfach als pharmakologische Wirkstoffe, Agrochemikalien

[*] J. H. H. Meurs, D. W. Sopher, W. Eilenberg
Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Shell Research B.V.)
Postbus 3003, 1003 AA Amsterdam (Niederlande)

oder als Bausteine zu deren Synthese verwendet^[1]. Selektive Fluorierungen von Arenen verlaufen jedoch oft mehrstufig oder basieren auf dem Gebrauch hochenergetischer Reagenzien wie elementarem Fluor. Wir berichten nun über die selektive, oxidative Fluorierung von einigen ausgewählten Phenol- und Benzolderivaten in einem HF/Base-Gemisch, in dem Fluorwasserstoff in komplexierter Form vorliegt.

Fluorwasserstoff/Base-Komplexe sind als Reagenzien zur direkten Fluorierung und als Fluorquelle bei der oxidativen Fluorierung bekannt^[2]. Bei letzterer werden oxidativ Arylkationen oder Arylradikalkationen gebildet, die mit Fluoridionen in situ unter Bildung von Fluor-Kohlenstoff-Bindungen reagieren^[3, 4]. Auf diese Weise konnten wir die Phenole **1a–e** in einem HF/Base-Gemisch unter Zusatz stöchiometrischer Mengen an Blei(IV)-Verbindungen oder an der Anode zu den Dienonen **2a–d** und **2'** umsetzen (Tabelle 1). Ohne Zusatz von Basen bilden sich keine Dienone, sondern nur Polymere^[5].

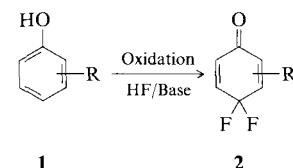
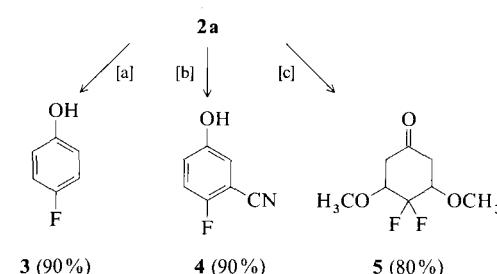


Tabelle 1. Umsetzung der Phenole **1a–1e** in einem HF/Base-Gemisch zu Dienonen.

Phenol	R	Oxidation	HF/Base	Ausbeute, [Gew.-%]	Dienon [a]
1a	H	PbO ₂	HF/H ₂ O 37/63 (w/w)	12	2a [b]
		PbO ₂	HF/Pyridin 70/30 (w/w)	30(50)	
		PbF ₄	9 HF/KF	60(65)	
		Pb ₃ O ₄	9 HF/KF	37(41)	
		Pb(OAc) ₄	9 HF/KF	42(48)	
		Anode	3 HF/Et ₃ N	25	
1b	2-Cl	PbO ₂	HF/Pyridin (70/30 (w/w)	25	2b
1c	2-CH ₃	Pb(OAc) ₄	9 HF/KF	10	2c
1d	3-CH ₃	PbO ₂	HF/Pyridin (70/30 (w/w)	17	2d
1e	4-CH ₃	PbO ₂	HF/Pyridin (70/30 (w/w)	36	2' [c]

[a] Durch GC-Analyse des isolierten Produktes bestimmt. [b] Nebenprodukt: Benzochinon. [c] **2'**: 4-Fluor-4-methylcyclohexadienon.

Die Dienone **2a–d** und **2'** sind nützliche Zwischenprodukte bei der Synthese substituierter Fluorphenole. Zum Beispiel führt die Hydrierung von **2a** nahezu quantitativ zu *p*-Fluorphenol **3**. Zahlreiche Nucleophile reagieren mit **2a** in einer Michael-Addition, wobei in situ eine Rearomatisierung unter HF-Abspaltung erfolgt. Auf diese Weise ist z. B. 4-Fluor-3-hydroxybenzonitril **4** in 90 % Ausbeute zugänglich. Die Addition von Methoxygruppen an **2a** führt zu **5** in 80 % Ausbeute; eine HF-Abspaltung konnte jedoch nicht erreicht werden (Schema 1).



Schema 1. [a] Pt 10% auf Kohle, MeOH, 1 bar H_2 . [b] KCN, DMF 30 min 20°C; ¹³C-NMR (200 MHz, CDCl_3): 157.2, 155.8, 123.4, 119.2, 117.6, 114.8 (CN), 100.7. [c] K_2CO_3 , MeOH, 4 h 60°C; ¹⁹F-NMR (200 MHz, CFCl_3): 122.75 (F, $J_{\text{HF}} = 8.8$ Hz).