

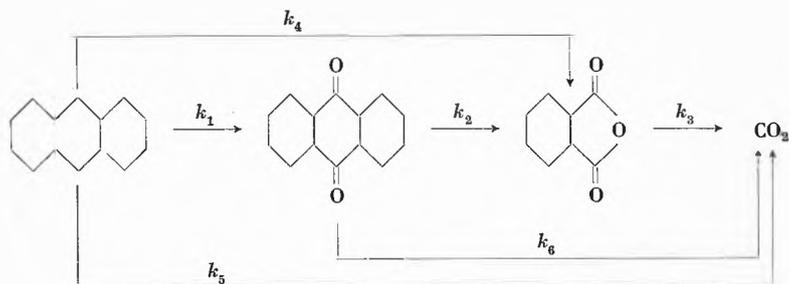
KURZE MITTEILUNGEN

Bis am 20. des Monats bei der Redaktion eingehende kurze Mitteilungen werden in der Regel am 15. des folgenden Monats veröffentlicht
Es werden auch Manuskripte aus dem Auslande angenommen

Vanadinpentoxid-Katalysatoren bei der Oxydation von Aromaten*

Der Mechanismus, auf dem die Selektivität eines Oxydationskatalysators beruht, ist leider in den wenigsten Fällen bekannt. So muß die Wahl eines bestimmten Kontaktes auch heute noch nach empirisch gemachten Feststellungen erfolgen. Hinsichtlich Selektivität von vanadiumhaltigen Katalysatoren spielen chemische Zusammensetzung (Vanadinpentoxid, Inhibitoren, Promotoren, Träger), Herstellungsweise und Mikrostruktur (Oberfläche, Porengröße) eine wichtige Rolle. Einblick in den Reaktionsablauf und somit Aufschluß über Selektivität und Aktivität läßt sich durch Erfassen der am Kontakt auftretenden Einzelreaktionen gewinnen, da der oxydative Abbau von Aromaten über eine Reihe von Folge- und Simultanreaktionen abläuft.

Bei der Oxydation von Anthracen zu Anthrachinon können beispielsweise folgende Reaktionsabläufe auftreten:



Unter Berücksichtigung aller dieser Folge- und Simultanreaktionen ergeben sich unter der Annahme, daß es sich um Reaktionen erster Ordnung handle, die folgenden Reaktionsgleichungen:

* Vorgetragen am 22. Februar 1964 an der Winterversammlung der Schweizerischen Chemischen Gesellschaft in Freiburg.

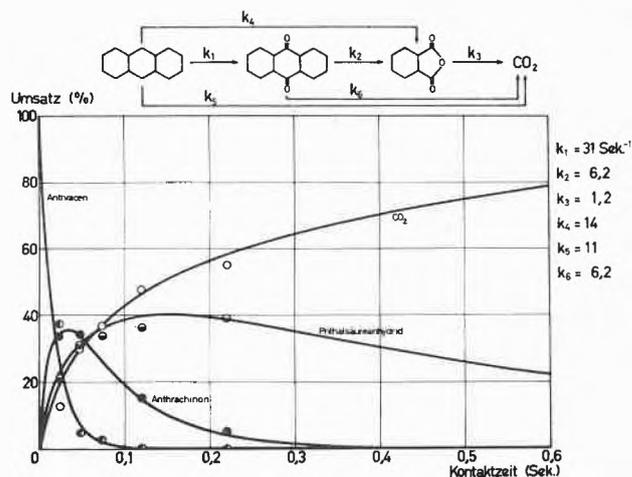


Abb. 1. Oxydation von Anthracen an reinem V_2O_5 -Katalysator (47% V_2O_5 ; 370°C)

$$-\frac{d(Ae)}{dt} = k_1(Ae) + k_4(Ae) + k_5(Ae)$$

$$\frac{d(Ao)}{dt} = k_1(Ae) - k_2(Ao) - k_6(Ao)$$

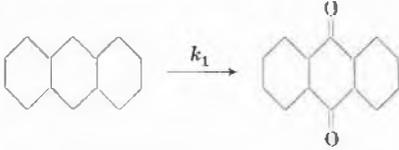
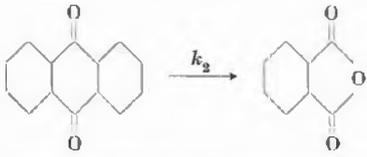
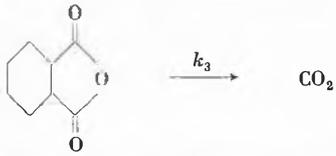
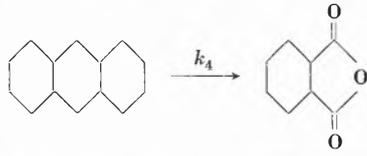
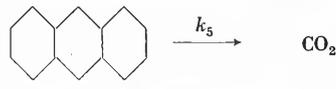
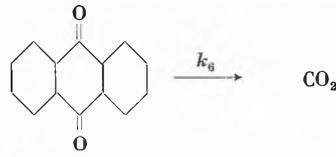
$$\frac{d(Pa)}{dt} = k_4(Ae) + k_2(Ao) - k_3(Pa)$$

$$\frac{d(CO_2)}{dt} = k_5(Ae) + k_6(Ao) + k_3(Pa)$$

Dabei bedeuten die verschiedenen k -Werte die scheinbaren Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der sich am Katalysator abspielenden Makroreaktionen. Eine numerische Auswertung kann mit Hilfe eines Analogierechengerätes leicht ausgeführt werden.

Wie aus Abbildungen 1 bis 4 hervorgeht, stimmen die berechneten Werte (ausgezogene Kurven) mit den ex-

Tabelle 1. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_n (sec^{-1}) der Oxydation von Anthracen an verschiedenen Katalysatoren

Katalysator	Reines V_2O_5 47%	V_2O_5 auf Träger 16%	Träger 4%	V_2O_5 mit Na_2SO_4	Reines Fe_2O_3	$\text{V}_2\text{O}_5/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 1:2
Reaktionstemperatur ($^{\circ}\text{C}$)	370	370	370	370	400	350
	31,0	9,4	6,2	4,4	1,1	2,4
	6,2	0,62	0,50	0,062	-	-
	1,2	1,9	-	-	-	-
	14,0	3,7	3,4	0,62	6,07	0,24
	11,0	2,5	5,0	0,25	0,69	0,07
	6,2	0,62	-	-	-	-

perimentellen Befunden (Punkte) sehr gut überein. Die Erkenntnis der verschiedenen Schwierigkeitsstufen der Oxydation der Acen-Reihe läßt die Verwendung von reinem Vanadinpentoxid problematisch erscheinen, da die Aktivität des reinen Oxides zu groß ist (Abb. 1). Die Erniedrigung des Vanadinpentoxid-Gehaltes schwächt lediglich die Aktivität des Kontaktes ab und Folgereaktionen unterbleiben, hingegen ist die Selektivität unbefriedigend (Abb. 2, Tabelle 1).

Die spezifische Wirkung von Inhibitoren bei der Anthracen-Oxydation besteht nun darin, daß die Nebenreaktionen (k_4 und k_5) weitgehendst zurückgedrängt werden

können. Mit reinem Eisenoxid unterbleiben Folgereaktionen vollständig, und es finden nur Nebenreaktionen statt, wobei die Bildung von Phthalsäureanhydrid sehr gering ist ($k_4 = \text{klein}$; $k_2 = 0$). Der Kontakt ist viel weniger aktiv als Vanadinpentoxid, begünstigt aber trotzdem die Totaloxydation. Eine Kombination von Eisenoxid und Vanadinpentoxid endlich ergibt Kontakte, bei denen die Totalverbrennung praktisch unterbleibt ($k_5 = \text{klein}$). Folgereaktionen treten ebenfalls nicht mehr auf und bei hoher Selektivität wird neben Anthrachinon nur noch eine geringe Menge Phthalsäureanhydrid gebildet.

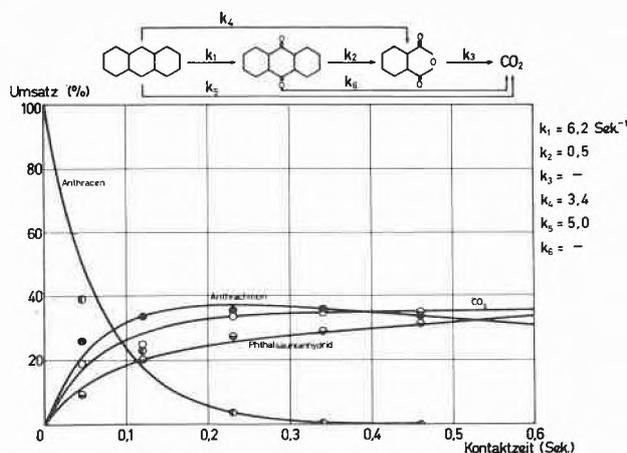
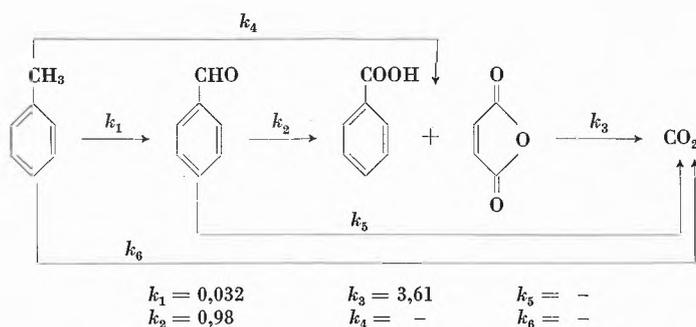


Abb. 2. Oxydation von Anthracen mit reinem V_2O_5 -Katalysator (4 % V_2O_5 ; 370 °C)

Tabelle 2. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_n (sec^{-1}) der Oxydation von Toluol an einem Vanadinpentoxy-Katalysator



Der oxydative Abbau von Toluol (Tabelle 2) wie auch derjenige von Benzol (Tabelle 3) an Vanadinpentoxid-Katalysatoren verläuft nach einem reinen Folgereaktionsmechanismus. Bei der Technisierung muß infolgedessen darnach getrachtet werden, Kontakte zu finden, welche die erste Reaktionsstufe stark beschleunigen, ohne daß aber Simultanreaktionen auftreten. Nur dann

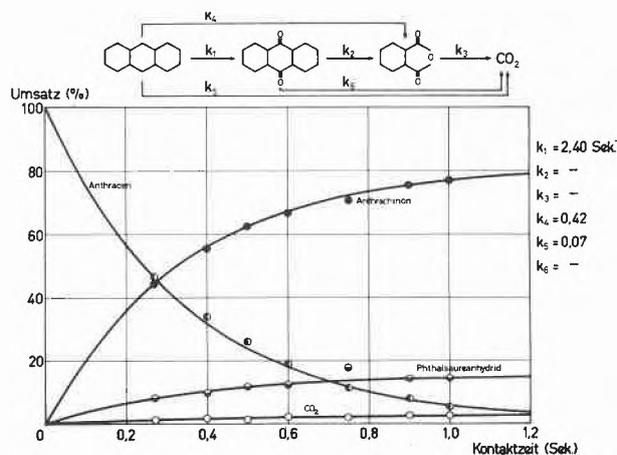
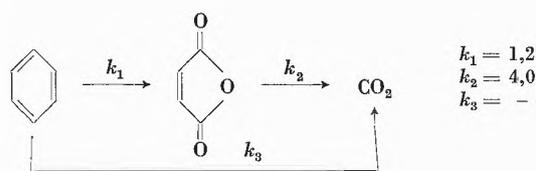


Abb. 3. Oxydation von Anthracen an V_2O_5/Fe_2O_3 -Katalysator (33 % V_2O_5 ; 67 % Fe_2O_3 ; 350 °C)

Tabelle 3. Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_n (sec^{-1}) der Oxydation von Benzol an einem Vanadinpentoxid-Katalysator



kann erwartet werden, bei geringen Umsätzen, aber hoher Leistung des Katalysators, das gewünschte Produkt durch Rezirkulation des Eduktes herzustellen (vgl. auch Tabelle 4).

Abb. 4 zeigt die Ausbeuten in Abhängigkeit vom Umsatz. Da bei der Anthracen-Oxydation keine Folgereaktionen stattfinden, bleibt die Zusammensetzung der Oxydationsprodukte über den ganzen Umsatzbereich konstant. Bei der Oxydation von Toluol und Benzol treten zur Hauptsache Folgereaktionen auf, wodurch die Ausbeute an Oxydationsprodukten mit steigendem Umsatz abnimmt.

Über den eigentlichen Oxydationsvorgang an der Kontaktoberfläche war bis in jüngster Zeit wenig bekannt. Es wurde angenommen, daß das Vanadinpentoxid durch den zu oxydierenden Stoff zum Vanadintetroxid reduziert werde. Die am Kontakt auftretenden Redoxvorgänge wurden nun mit Hilfe einer Thermowaage untersucht. Durch Beobachtung der Gewichtsveränderung während der Oxydations- bzw. Reduktionsperiode (Abb. 5) konnte festgestellt werden, daß die Reduktion bei einem Vanadium/Sauerstoff-Verhältnis von 2:4,34 stehenbleibt. Dies entspricht einem Vanadinoxid von der Formel $V_{12}O_{26}$, das eine definierte kristallographische Struktur aufweist und von F. AEBI¹ röntgenographisch untersucht wurde.

Mittels der Thermowaage wurden auch die Aktivierungsenergien der Redoxvorgänge bestimmt, wobei als Reduktionsmittel ebenfalls Benzol verwendet wurde. Die Aktivierungsenergie für die Oxydation von $V_{12}O_{26}$ ent-

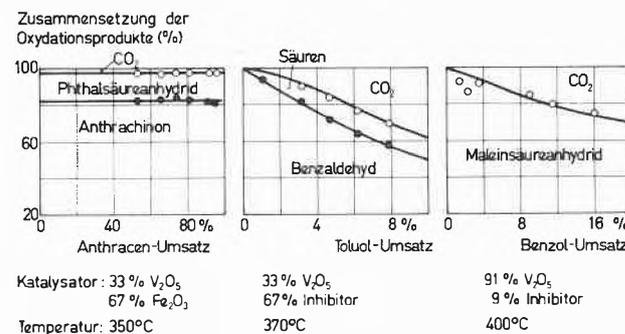


Abb. 4. Ausbeute an Oxydationsprodukten in Abhängigkeit vom Umsatz

¹ F. AEBI, *Helv. Chim. Acta* 31 (1948) 8.

Tabelle 4. Oxydation von Anthracen und Toluol an Katalysatoren mit unterschiedlicher Porenstruktur, aber identischer chemischer Zusammensetzung

Katalysator Nr.	Porenmaximum (Å)	Umsatz %	Ausbeute (%)		
			Benzaldehyd	Benzoessäure + Maleinsäure	CO ₂
SGT 400	< 200	28	65	18	17
SGT 600	1000–2000	3	50	17	33
			Anthrachinon	Phthalsäureanhydrid	CO ₂
SGT 400	< 200	99	14	66	20
SGT 600	1000–2000	98	62	20	18
SGT 800	> 100000	98	76	16	8

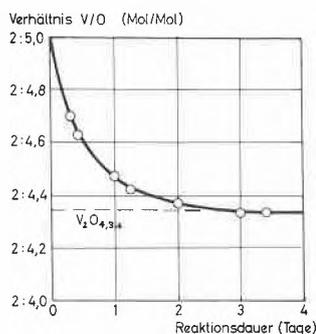


Abb. 5. Reduktionsstufe in Abhängigkeit von der Reaktionszeit. Reduktionsmittel = Benzol

entsprechend $V_2O_{4,34}$ zu V_2O_5 wurde zu 33 kcal/mol bestimmt, diejenige für die Reduktion zu 29 kcal/mol. Diese Befunde entsprechen den Berechnungen von J. DIXON und J. LONGFIELD², welche auf anderem Wege einen Wert von 28 ± 4 kcal/mol fanden, und liegen in derselben Größenordnung wie die von P. MARS und D. W. VAN KREVELEN³ sowie von I. I. IOFFE und A. G. LYUBARSKII⁴ berechneten Werte.

Neben der rein chemischen Zusammensetzung spielt aber in vielen Fällen auch die Mikrostruktur des Kontaktes eine entscheidende Rolle. Wie aus Tabelle 4 ersichtlich ist, kann die Wahl gleichartiger Katalysatoren mit

² J. DIXON und J. LONGFIELD, *Emmett's Catalysis* 7 (1960) 188.

³ P. MARS und D. W. VAN KREVELEN, *The Proceeding of the Conference on Oxidation Processes*, Amsterdam 1954.

⁴ I. I. IOFFE und A. G. LYUBARSKII, *Kinetics & Catalysis* 3 (1962) 223.

verschiedener Porenstruktur vollkommen unterschiedliche Eigenschaften bezüglich Bildung von Endprodukten aufweisen. Der Katalysator mit Poren, vorwiegend unter 200 Å, der sehr aktiv war, eignete sich vor allem für die Oxydation von Toluol zu Benzaldehyd, während derjenige mit einem Porenmaximum oberhalb 100000 Å bei der Anthracen-Oxydation den Anfall an Anthrachinon begünstigte.

Eine solche Abhängigkeit der Ausbeute von der Porengröße der Kontaktmasse ist leicht verständlich, darf doch angenommen werden, daß bei einer nicht zu dicken Diffusionsschicht an der glatten Oberfläche die Konzentration der Reaktionsteilnehmer in der Grenzschicht annähernd gleich groß sei. In einer kleinen Pore dagegen bildet sich ein Konzentrationsgefälle aus, wodurch in diesem Fall die Diffusion die Reaktion beeinflusst.

Zusammenfassend sei festgehalten, daß der klare Befund vorliegt, daß bei der katalytischen Oxydation von Aromaten das Vanadinpentoxid nicht zum V_2O_4 , sondern zum $V_{12}O_{26}$ ($V_2O_{4,34}$) reduziert wird. Das von uns untersuchte Beispiel zeigt, daß man durch Untersuchung der Kinetik aller am Katalysator möglichen Vorgänge und Studium des physikalischen Aufbaus der Grundmasse Richtlinien erhält für die Herstellung geeigneter Katalysatortypen und die zu wählenden Fabrikationsbedingungen.

G. GUT und R. BRAUCHBAR

Technisch-Chemisches Laboratorium der ETH Zürich

The Crystal Structure of the Thallium-Lead Sulfosalt Hutchinsonite*

Hutchinsonite is one of the sulfosalts rich in arsenic and is characterised by its deep cherry-red colour. A three dimensional structure analysis of hutchinsonite from Binnatal (L345) has established the chemical formula and revealed a new configuration of the (As—S)-linkage.

* Received 4th may, 1964. Contribution No. 151, Abteilung für Kristallographie und Strukturlehre, Mineralogisches Institut, Universität Bern. — Part 16 on sulfide structures.

The crystals of hutchinsonite are orthorhombic with the lattice constants $a_0 = 10.86 \pm 0.01$, $b_0 = 35.45 \pm 0.05$, $c_0 = 8.16 \pm 0.01$ Å and the space group $D_{2h}^{15} - Pbc_a$. Based upon the chemical analyses reported by SMITH and PRIOR (1907), NUFFIELD (1947) suggested an ideal chemical formula, $(Pb, Tl)_2 (Ag, Cu) As_5 S_{10}$, by assuming the density $d = 5.18$ gcm⁻³. The average of our two recent analyses, one an electron microprobe chemical analysis (NOWACKI and BAHEZRE, 1963) and the other a normal microchemi-

cal analysis (FRESENIUS, Wiesbaden) yielded a formula $(\text{Tl, Pb})_{2.31} (\text{Ag, Cu})_{0.10} \text{As}_{5.55} \text{S}_{10.20}$ for $d = 5.18$, and $(\text{Tl, Pb})_{2.02} (\text{Ag, Cu})_{0.09} \text{As}_{4.92} \text{S}_{9.05}$ for $d = 4.6$, which is the value observed by SMITH and PRIOR (1907). In both cases there are eight formula units in the cell. Because of the limited amount of material, it was not possible to obtain a reliable density value. We therefore proceeded with the structure analysis, bearing both possibilities in mind. In either case, there are at least two thallium/lead atoms in the asymmetric unit. Therefore, if the positions of these thallium/lead atoms could be found, it was expected that it would be possible to determine the structure in spite of the uncertainty of the chemical formula.

A spherical specimen with radius 0.12 mm was prepared and the intensities of about 2100 reflections ($\text{CuK}\alpha$) were recorded on multiple films by the use of an integrating Weissenberg camera. They were measured with the help of a Joyce-Loebl microdensitometer and corrected for L. p. factors and absorption.

The solution of the three dimensional Patterson function was successfully obtained by using a geometrical relation among cross vectors, the vectors between different equivalent sets of atoms (TAKÉUCHI and NOWACKI, 1964). The locations of thallium/lead atoms found in this way were then used for sign determination and two successive three dimensional Fourier syntheses revealed an approximate structure. The $R(hk0)$ -factor, 27.1% at this stage was reduced to 18.1% after the third difference synthesis. It was then clear that there are only 72 sulfur atoms in the cell, and no evidence of the existence of excess thallium/lead, nor any sites for the excess silver (copper) atoms was found. This means that silver (copper) is not an essential chemical component of the structure but possibly replaces some of the arsenic atoms. The refinement of the z -parameters was carried out by two successive difference syntheses on the $(0kl)$ -projection; all parameters were further refined by the method of three dimensional least squares. After three cycles of

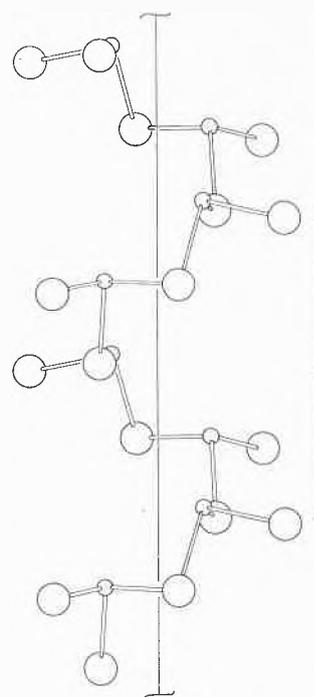


Fig. 1. The configuration of the As_4S_8 spiral chains in hutchinsonite, seen along the b -axis

refinement, the initial $R(hkl)$ factor, 29.5%, was reduced to 19.3%. The atomic parameters at this stage are listed in Table 1.

The crystal structure of hutchinsonite thus found consists of two kinds of slabs, A and B , parallel to (010) . The A slabs are composed of infinite spiral chains of the composition As_4S_8 (Fig. 1), the configuration of which is somewhat similar to that found in lorandite, TlAsS_2 (ZEMANN and ZEMANN, 1959). The spiral chains in lorandite have a period of 11.33 Å, while those in hutchinsonite have a period of 8.16 Å. The B slabs have a

Table 1. Atomic parameters in hutchinsonite

	x	y	z	B	$\sigma(x) \times 10^{-4}$	$\sigma(y) \times 10^{-4}$	$\sigma(z) \times 10^{-4}$	$\sigma(B) \times 10^{-2}$
$(\text{Tl, Pb})_{\text{I}}$	0.3587	0.24641	0.1061	2.27	4	0.6	5	6
$(\text{Tl, Pb})_{\text{II}}$	0.3362	0.12260	0.6345	2.76	4	0.9	4	5
As_{I}	0.1088	0.1953	0.6980	2.20	9	2	9	4
As_{II}	0.0996	0.1859	0.1260	2.04	9	2	10	5
As_{III}	0.4350	0.1153	0.1378	2.08	9	2	9	6
As_{IV}	0.1360	0.0478	0.2183	2.10	9	2	10	6
As_{V}	0.3817	0.0291	0.9536	2.14	9	2	10	3
S_{I}	0.3891	0.1870	0.3657	2.20	22	5	24	2
S_{II}	0.4029	0.1881	0.8723	2.75	24	6	27	3
S_{III}	0.1186	0.2529	0.3645	1.08	25	4	33	2
S_{IV}	0.1264	0.1389	0.3331	2.39	23	6	23	2
S_{V}	0.1089	0.1453	0.8950	2.12	19	5	24	2
S_{VI}	0.3920	0.0145	0.6866	2.08	22	5	22	5
S_{VII}	0.1978	0.0579	0.9470	2.44	22	6	25	4
S_{VIII}	0.4350	0.0677	0.3326	2.83	26	6	26	5
S_{IX}	0.0100	0.0787	0.5890	1.85	19	5	24	6

structure which is somewhat similar to a distorted PbS-type structure. The chemical composition of the *B* slabs is expressed by $(\text{Tl, Pb})_2 \text{As}_4 \text{S}_{10}$, where arsenics As_I and As_{II} form a finite group $\text{As}_2 \text{S}_5$.

These slabs are joined together by $(\text{Tl, Pb})_{II}$ and As_{III} atoms. Thus the ideal chemical formula of the structure is expressed by $(\text{Tl, Pb})_2 \text{As}_5 \text{S}_9$. Although all arsenics have the usual pyramidal coordination of three sulfur atoms, those in the *B* slabs have four additional sulfur atoms at longer distances. The (As—S) -distances in the *B* slabs vary from 2.25 Å to 2.40 Å, giving an average value of 2.34 Å, which is larger than the normal value for an As^{III} —S single bond; those in the spiral chains vary from 2.24 Å to 2.34 Å and give a mean value of 2.28 Å, which agrees well with the single bond length (CAMERMAN and TROTTER, 1964). The difference between the As—S bond lengths in the *A* slabs and the *B* slabs might suggest that the minor content of silver (or copper) may preferably occupy the sites of arsenic in the *B* slabs. To confirm this hypothesis, an X-ray investigation is now in progress on Wiesloch hutchinsonite which is said to be rich in silver (SEELIGER, 1954). For the $(\text{As}_{III}$ —S)-pyramid, the average (As—S) -distance is 2.32 Å. The average S—As—S bond angles are 96.0° for $\text{As}_4 \text{S}_8$, 98.6° for $\text{As}_2 \text{S}_5$ and 95.8° for the $(\text{As}_{III}$ —S)-pyramid. The $(\text{Tl, Pb})_I$ and $(\text{Tl, Pb})_{II}$ atoms each have seven sulfur nearest neighbours. Each (Tl, Pb) and its neighbouring sulfur atoms build up a chain along the *c*-axis. These chains are joined laterally by sharing sulfurs to form the framework of the *B* slabs.

The average bond lengths are 3.08 Å for $(\text{Tl, Pb})_I$ —S and 3.25 Å for $(\text{Tl, Pb})_{II}$ —S. $(\text{Tl, Pb})_{II}$ has a further neighbouring sulfur (S_{VII}) at a distance of 3.74 Å. The question of an eventual ordering between Tl and Pb is not yet decided. None of the standard deviations estimated for these bond lengths exceeds ± 0.03 Å.

A refinement of the structure determination using anisotropic temperature factors is in progress.

Acknowledgment.—We thank the Schweizerischer Nationalfonds and the Kommission zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung for supporting this investigation and the Stiftung Entwicklungsfonds seltene Metalle for help in collecting material in Lenggenbach. The calculations were performed in the Institut für Angewandte Mathematik (Prof. Dr. W. NEF) and by Dr. J. S. ROLLETT in the Oxford University Computing Laboratory. We received some nice crystals of hutchinsonite from the Naturhistorisches Museum Bern (Dr. H. ADRIAN), and material from Wiesloch from Professor E. SEELIGER and the Mineralogisches Institut Heidelberg.

References

- CAMERMAN N. and J. TROTTER, *J. Chem. Soc. (London)* 1964, 219.
 NOWACKI W. and C. BAHEZRE, *Schweiz. mineralog.-petrogr. Mitt.* 43 (1963) 407.
 NUFFIELD E. W., *Univ. Toronto, Geol. Ser. No. 51* (1947) 99.
 SEELIGER E., *N. Jb. Min. Abh.* 86 (1954) 163.
 SMITH G. E. and G. T. PRIOR, *Min. Mag.* 14 (1907) 288.
 TAKÉUCHI Y. and W. NOWACKI, in preparation, 1964.
 ZEMANN ANNA and J. ZEMANN, *Acta Crystallogr.* 12 (1959) 1002.

Y. TAKÉUCHI, SUBRATA GHOSE* and W. NOWACKI

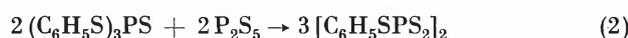
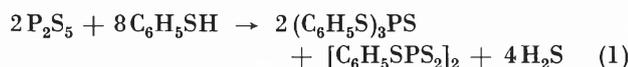
* Present address: Institut für Kristallographie und Petrographie, ETH, Zürich.

Organische Phosphorverbindungen

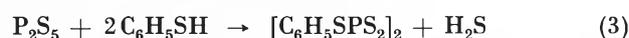
XII. Die Struktur des Phenyltrithiometaphosphates $[\text{C}_6\text{H}_5\text{SPS}_2]_2^{*1}$

Kürzlich berichteten wir, daß das Anhydrid der Phenylthiophosphorsäure dimer ist, $[\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}_2]_2$, und *trans*-Konfiguration besitzt². Da die Molekülgröße des Phenyltrithiometaphosphates bisher noch nicht bekannt war³, schien es interessant, diese zu bestimmen und die Struktur mit der des Phenylthiophosphorsäureanhydrids zu vergleichen.

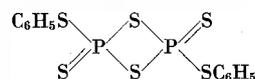
Phenyltrithiometaphosphat wurde nach einer Methode von ROSNATI⁴ aus Phosphorpentasulfid und Thiophenol (Molverhältnis 1:4, Gl. 1) oder aus Triphenyltetrathio-phosphat und Phosphorpentasulfid (Gl. 2) durch Erhitzen in Toluol hergestellt. Wesentlich höhere Ausbeuten an



Phenyltrithiometaphosphat werden erhalten, wenn man Phosphorpentasulfid und Thiophenol im Molverhältnis 1:2 in Xylol erhitzt (Gl. 3).



Das Produkt scheidet sich aus Toluol in gut ausgebildeten, gelben Nadeln ab und schmilzt unter Zersetzung^{3,4} bei 170 bis 173°. Nach röntgenographischen Untersuchungen kristallisiert Phenyltrithiometaphosphat im monoklinen System mit den Zelldimensionen: $a = 11,48$ Å; $b = 11,74$ Å; $c = 6,45$ Å; $\beta = 102,3^\circ$; Zellvolumen 849,6 Å³. Berechnete Dichte 1,597; gefundene Dichte 1,608. Raumgruppe $P2_1/n$. Es sind zwei Moleküle des Dimers in der Einheitszelle. Molekulargewicht berechnet 408,52, gefunden 411,6. Das Dimere besitzt ein Symmetriezentrum und liegt daher analog den dimeren Alkyl^{5,6} und Phenylthiophosphorsäureanhydriden² in der *trans*-Form vor:



* Eingegangen am 8. Mai 1964.

¹ XI. Mitteilung, L. MAIER, *Helv. Chim. Acta* 47 (1964) 120.

² L. MAIER, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1812.

³ L. MAIER und J. R. VAN WAZER, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 3054.

⁴ L. ROSNATI, *Gazz. Chim. Ital.* 76 (1946) 272, *Chem. Abstr.* 42 (1948) 876b.

⁵ P. J. WHEATLEY, *J. Chem. Soc.* 1962, 300.

⁶ P. E. NEWALLIS, J. P. CHUPP und L. C. D. GROENWEGHE, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3829.

Experimenteller Teil

Darstellung von $[C_6H_5SPS_2]_2$

1. Aus P_2S_5 und Thiophenol im Molverhältnis 1:4¹. 25 g (0,115 Mol) P_2S_5 und 50 g (0,455 Mol) C_6H_5SH werden in 250 ml Toluol 2 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Das sich nach dieser Zeit beim Abkühlen ausscheidende $[C_6H_5SPS_2]_2$ war noch nicht ganz rein (Smp. 168 bis 190°); deshalb wird der ganze Ansatz nochmals 2 Stunden am Rückfluß gekocht. Dann wird die klare, gelbe Lösung von etwas vorhandenem Bodenkörper abgossen und abkühlen gelassen. Hierbei scheidet sich $[C_6H_5SPS_2]_2$ in gutausgebildeten, gelben Nadeln aus, die abfiltriert, mit Benzol gewaschen und getrocknet werden. Ausbeute 4,5 g, Smp. (unter Zersetzung) 173 bis 175°; Dichte 1,608. Analyse $C_6H_5S_3P$ (204,26)

Berechnet	C 35,28	H 2,47	S 47,09%
Gefunden	C 34,94	H 2,43	S 47,42%

Aus dem Filtrat gewinnt man durch Eindampfen und Umkristallisation aus Alkohol 44,0 g $(C_6H_5S)_3PS$ vom Smp. 87 bis 88° (Lit. Smp. 86°⁷).

2. Aus $(C_6H_5S)_3PS$ und P_2S_5 . 39 g (0,1 Mol) $(C_6H_5S)_3PS$ und 22,2 g (0,1 Mol) P_2S_5 werden in 450 ml Xylol 7 Stunden zum

⁷ A. MICHAELIS und G. L. LINKE, *Chem. Ber.* 40 (1907) 3419.

Rückfluß erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich 22 g $[C_6H_5SPS_2]_2$ aus, die nach dem Waschen mit Benzol und Alkohol bei 170 bis 174° schmelzen (Zersetzung).

3. Aus P_2S_5 und C_6H_5SH im Molverhältnis 1:2. 25,5 g (0,115 Mol) P_2S_5 und 25,0 g (0,228 Mol) C_6H_5SH werden in 350 ml Xylol 5 Stunden zum Rückfluß erhitzt. Die sich beim Abkühlen abscheidenden Kristalle (16 g) werden abfiltriert und, da sie noch nicht ganz rein sind (Smp. 172 bis 190°), mit verdünntem Ammoniak, dann mit Wasser, Alkohol und Benzol gewaschen und getrocknet. Man erhält 9,5 reines $[C_6H_5SPS_2]_2$ vom Smp. 171 bis 173° (Zersetzung).

Summary

Phenyltrithiometaphosphate, $[C_6H_5SPS_2]_2$, is dimeric and contains a four-membered ring of two sulfur and two phosphorus atoms. It crystallizes in the monoclinic system, space group $P2_1/n$ with the cell parameters: $a = 11,48 \text{ \AA}$, $b = 11,74 \text{ \AA}$, $c = 6,45 \text{ \AA}$, $\beta = 102,3^\circ$, cell volume $849,6 \text{ \AA}^3$. There are two molecules of dimer in the unit cell. The dimer has a center of symmetry and possesses therefore *trans*-configuration.

L. MAIER und J. J. DALY
Monsanto Research S. A., Zürich

Mikrofluorbestimmung in biologischem Material*

Die zahlreichen Untersuchungen, die eine günstige Beeinflussung der Zahnkaries durch Fluor bestätigen, haben bewirkt, daß in vermehrtem Maße Fluorsalze der Nahrung (zu Trinkwasser, Milch oder Salz) zugesetzt werden. Bei einer solchen zusätzlichen Verabreichung von Fluorsalzen durch Nahrungsmittel ist jedoch angesichts der relativ geringen therapeutischen Breite des Fluors eine Kontrolle der Fluoraufnahme erforderlich. Außerdem ist das mit der Fluorierung betraute Personal regelmäßig zu überwachen.

Von den zahlreichen Fluorbestimmungsmethoden erlauben einzig die Diffusionsverfahren¹ die Durchführung von Serienanalysen, da die Destillationsverfahren² einen zu großen Arbeitsaufwand erfordern. Außerdem werden bei der Destillation Säuredämpfe (Perchlorsäure oder Schwefelsäure) mitgerissen, welche die nachherige Farb-reaktion im Mikrogrammbereich empfindlich stören.

Mit dem von uns im folgenden kurz skizzierten Diffusionsverfahren in Kombination mit der colorimetrischen Bestimmung des Fluors mittels Alizarinkomplexan lassen sich Fluoranalysen in biologischem Material (z. B. Urin, Blut, Zähne) rasch und genau durchführen.

Als Diffusionsgefäße benützten wir zwei Polystopfen (NS 34,5/30): Von einem Polystopfen wird der Deckel entfernt und

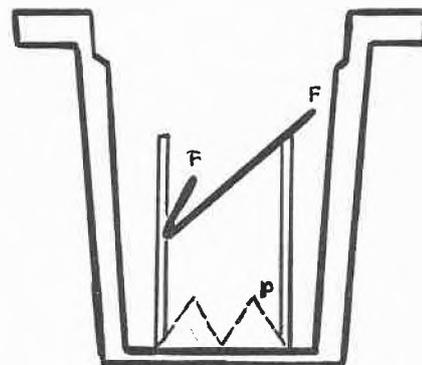


Abb. 1. Querschnitt durch ein Diffusionsgefäß. F Filterpapierstreifen, P Polyschlauch zur Halterung des Filterpapiers

im Innern mit Hilfe eines ausgeschnittenen Polyschlauches ein Filterpapierstreifen ($2 \times 3 \text{ cm}$, WHATMAN, Nr. 1) aufgehängt. Mit einem zweiten Polystopfen wird das Diffusionsgefäß verschlossen.

In diese Diffusionsgefäße werden 3 ml Urin und 0,1 g Calciumphosphat gegeben und sorgfältig eingedampft. Zum Trockenrückstand fügt man zur Bindung von Chloridionen pro ml Urin 0,2 ml Silberperchloratlösung (etwa 60%) zu. Das Filterpapier wird mit 0,1 ml 1-n Natronlauge getränkt, und kurz vor dem Verschluss werden 3 ml gekühlte Perchlorsäure (70-prozentig) zugesetzt. Nach einer Diffusionszeit von 48 Stunden bei 50 bis 55° wird der Filterpapierstreifen direkt in einen 50-ml-Meßkolben gegeben und der Fluorgehalt colorimetrisch mit Alizarinkomplexan³ bestimmt. Am besten reproduzierbare Resultate wurden nach der Vorschrift von BUCK unter Zusatz von Aceton erhalten.

* Eingegangen am 13. Mai 1964.

¹ R. J. HALL, *Analyst* 85 (1960) 560; H. STEGEMANN und G. J. JUNG, *Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem.* 315 (1959) 222; W. BÜTTNER, S. SCHÜLKE und S. SOYKA, *Dtsch. zahnärztl. Z.* 18 (1963) 24; H. W. WHARTON, *Anal. Chem.* 34 (1962) 1296.

² J. H. WILLARD und O. B. WINTER, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 5 (1933) 7.

³ R. BELCHER, M. A. LEONARD und T. S. WEST, *J. Chem. Soc.* 1959, 3777; M. BUCK, *Z. anal. Chem.* 191 (1963) 408.

Als Beispiele seien die Werte von Urinproben angeführt:

Personen von Basel (Trinkwasser enthält einen Zusatz von 1 mg F/Liter): 1,0 bis 2,2 mg/Liter

Personen aus der Umgebung von Basel (kein Fluorzusatz der Nahrung): 0,4 bis 0,6 mg/Liter.

Eine Veraschung ist bei dem beschriebenen Verfahren nicht notwendig; damit und mit der Ausschaltung der Destillation sind zwei wesentliche Fehlerquellen bei Fluoranalysen ausgeschaltet. Der Meßbereich liegt zwischen 1 bis 10 μg Fluor, doch lassen sich unter speziellen Bedingungen und bei Verminderung des Farbreagentien-

zusatzes auch Mengen von 0,2 bis 1 μg bestimmen. Über eine ausführliche Arbeitsvorschrift und die Anwendung der Methode zur Fluorbestimmung speziell in Zahnmateriale wird in größerem Zusammenhang später berichtet.

Die Arbeit wurde im Rahmen der wissenschaftlichen Untersuchungen der Basler Trinkwasserfluoridierungs-Kommission ausgeführt. Wir danken Herrn E. GLINZ für die Mithilfe bei den Versuchen.

J. BÄUMLER

Gerichtlich-Medizinisches Institut
der Universität Basel

The Flattened Cyclohexane Ring*

The concept of a somewhat flattened cyclohexane chair with ring angles of 111.5° furnishes a better interpretation than the usual model for numerous physical and chemical data such as infrared, NMR and kinetic data. Heretofore the cyclohexane ring has been generally accepted to exist in a perfect or «ideal» chair conformation where all valence angles possess the exact tetrahedral value of $109^\circ 28'$. The dihedral ring angle is then necessarily 60° , as are also the dihedral angles of vicinal substituents both for *cis-ae* and for *trans-ee* substituents (*a* = axial *e* = equatorial).

It is well known that aliphatic carbon chains have bond angles greater than 109.5° . The nonbonding interactions cause the spreading of the tetrahedral angle both in the aliphatic and in the alicyclic compounds (for cyclohexane and greater rings). KITAYGORODSKY has calculated a ring angle of 112.5° for the cyclohexane chair.¹ Consideration of Pitzer strain results in a smaller value of about 111.5° . This value which agrees well with experimental results will be assumed throughout this survey.

The calculation of the geometry shows that a slight increase of the ring angle rapidly changes the dihedral angles:

ring angle	dihedral angles		
	ring angle = <i>cis-ae</i>	<i>trans-ee</i> = $120^\circ - \text{cis-ae}$	<i>trans-aa</i>
$109^\circ 28'$	60°	60°	180°
$111^\circ 30'$	$54^\circ 39'$	$65^\circ 21'$	$174^\circ 39'$
120°	0°	120°	120°

cis Substituents are clearly much closer to each other than *trans* substituents and axially oriented bonds are no longer exactly parallel to the principal ring axis but are slightly inclined outwards. The boat and twist conformations are similarly flattened, the energy relationships remaining virtually the same.

* Received 16th of May 1964.

¹ A. I. KITAYGORODSKY, *Tetrahedron* 14 (1961) 230.

Physical Properties

The structure of many compounds containing cyclohexane rings has been determined by means of 3-dimensional *X-ray analysis*. In nearly all cases ring angles between 111° and 113° are found, e.g., himbacine hydrobromide with an average ring angle of 111.5° .² Similarly, many analyses have shown that axial substituents are bent away from the principal ring axis. This inclination has hitherto been attributed to repulsion between axial substituents. This repulsion may cause part of the inclination, especially with bulky substituents. However, an inclination of $3^\circ 15'$ is a direct consequence of the flattened ring.

Modern refined *electron diffraction* data furnish unequivocal proof of the flattened ring in that a ring angle of $111^\circ 30' \pm 35'$ is found.³ Similarly, the inclination of axial substituents has been demonstrated in many cases.

It is known from *infrared* measurements that in cyclohexane-*cis*-1,2-diol the two hydroxy groups are closer to each other than in the *trans* diol, both of which show intramolecular hydrogen bonding. The *cis* diol shows a $\Delta\nu$ of 39 cm^{-1} between bonded and nonbonded hydroxyl stretching frequencies, the *trans* diol a $\Delta\nu$ of 32 cm^{-1} .⁴ Dihedral angles of 53° and 63° calculated therefrom and mentioned without comment in the literature⁵ agree very well with the flattened chair. The different angle between *cis*- and *trans*-1,2 substituents has been explained heretofore with a distortion theory^{4,6} which assumes that less energy is required for the approach of *cis* substituents than of *trans* substituents. While this is plausible the same consequence follows from the flatten-

² J. FRIDRICHSON and A. MCL. MATHIESON, *Acta Crystallogr.* 15 (1962) 119.

³ V. A. ATKINSON, *Acta Chem. Scand.* 15 (1961) 599.

⁴ L. P. KUHN, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 2492.

⁵ R. GRANGER, P. F. G. NAU and C. FRANÇOIS, *C. R. Acad. Sci.* 254 (1962) 4043.

⁶ E. L. ELIEL, *J. Chem. Educat.* 37 (1960) 126.

ed ring. Other data show that the deformation caused by a hydrogen bond between two hydroxy groups cannot be appreciable. Recent infrared data on 1,3-diaxial diols have been interpreted to show an outward bending of the hydroxy groups from the principal ring axis which again can be attributed to the flattened ring rather than to diaxial repulsion as suggested.⁷

Some *thermodynamic data* on cyclohexane derivatives can be interpreted with the flattened ring model. Thus, the difference between the heats of combustion of *cis*- and *trans*-methylcyclohexanols is greater for the 2-isomer than for the 3- and 4-isomers.⁸ The agreement between measured and calculated entropy is good for all isomers of dimethylcyclohexane except for *cis*-1,2-dimethylcyclohexane where a diminution of rotational entropy of the two methyl groups due to steric interference («cog-wheeling») has been suggested. As this difference is not found in *trans*-1,2-dimethylcyclohexane the two methyl groups must be closer together in the *cis* compound.^{9a} The equilibration data on cyclohexanols found in the literature are somewhat contradictory and cannot be dealt with here.

The difference in *chemical shift* of an axial and an equatorial proton in the *NMR spectra* is attributed to long-range nuclear magnetic shielding caused by the (dia-)magnetic anisotropy of the C-C bonds.^{10, 11} The chemical shift δ of >CH(OH) in the *trans*-2-alkylcyclohexanols is significantly too small when compared to the value calculated with the ideal chair model.^{11, 12} In the flattened chair the equatorial *trans*-2-alkyl substituents is closer to the axial hydrogen atom. The treatment of MCCONNELL¹⁰ then leads to a greater shielding contribution which corresponds to a smaller chemical shift as found.

KARPLUS has shown that the *spin-spin coupling constant* of two vicinal protons, J_{HH} , is a function of the dihedral angle.¹³ $J_{ac} = J_{ee}$, as derived from the ideal chair model, has been assumed in most conformational analyses. The Karplus equation leads to values of $J_{ae} = 1.7$ c.p.s. and $J_{aa} = 9.2$ c.p.s. The values usually found are about 3.5 c.p.s. and 11.5 c.p.s., respectively.¹⁴ The calculated value of J_{ae} for the flattened chair is no longer equal to but greater than J_{ee} , i.e., $J_{ae} = 2.6$ c.p.s. and $J_{ee} = 1.2$ c.p.s. This value for J_{ae} is in better agreement with the experimental values than the ideal chair value. Spin-spin coupling between diequatorial protons, J_{ee} , is less common. In at least three cases it has been con-

firmed that J_{ee} is smaller than J_{ae} .^{15, 16, 17} The flattened chair model gives rise to the following revised parameters for the Karplus equation (using a value of 3.5 c.p.s. for J_{ae} and 12 c.p.s. for J_{aa}):

$$J_{HH} \begin{cases} 11.3 \cos^2 \varphi - 0.28 \text{ c.p.s.} & 0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ \\ 12.4 \cos^2 \varphi - 0.28 \text{ c.p.s.} & 90^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ \end{cases}$$

J_{ee} is then calculated as 1.7 c.p.s.

Chemical Reactivity

cis-2-Alkyl cyclohexyl derivatives solvolyse much faster than the corresponding *trans* isomers. E.g., neomenthyl chloride and tosylate solvolyse 41 and 171 times, respectively, faster than menthyl chloride¹⁸ and tosylate,¹⁹ and *cis*-2-methyl-cyclohexyl tosylate reacts 70 times faster than the *trans* tosylate.²⁰ The more reactive *cis* compounds have axial leaving groups, the less reactive *trans* compounds equatorial ones. However, steric acceleration due to an axial leaving group should be only of the order 3.²¹ Of the various theories put forward to explain the enhanced acceleration of *cis*-2-alkyl derivatives, the one proposed by WINSTEIN involving participation of the neighbouring tertiary hydrogen in the *cis* compounds has been most widely accepted.¹⁹ However, no hydrogen participation is observed in the solvolysis of neomenthyl chloride¹⁸ and hydrogen participation or migration usually does not produce any marked acceleration. The acceleration then can be ascribed mainly to the steric effect of the vicinal alkyl substituent. In the flattened ring the *cis* substituent is closer to the leaving group than the *trans* substituent and, therefore, produces the greater steric acceleration. This is further evidenced by the rates of solvolysis of the 2-tert.-butyl-cyclohexyl tosylates where a difference of only 2 to 5 is found between the *cis* and *trans* isomers.²² This small factor is not due to a lower acceleration of the *cis* tosylate, but to an acceleration of the *trans* isomer by a factor of nearly one hundred. A comparison of the conformations I to IV shows that the tosyl group in the *trans*-2-tert.-butyl compound IV cannot escape interaction with a methyl group as in the case of the *trans*-2-isopropyl compound III.



⁷ J. G. DUROCHER and H. FAVRE, *Can. J. Chem.* 42 (1964) 260.

⁸ A. SKITA and W. FAUST, *Chem. Ber.* 64 (1931) 2878.

⁹ E. L. ELIEL, *Stereochemistry of Carbon Compounds*, McGraw-Hill Book Company, New York 1962, a) p. 215, b) p. 275, c) p. 218.

¹⁰ H. M. MCCONNELL, *J. Chem. Physics* 27 (1957) 226.

¹¹ J. I. MUSER, *J. Chem. Physics* 35 (1961) 1159.

¹² E. L. ELIEL, M. H. GIANNI, TH. H. WILLIAMS and J. B. STOTHERS *Tetrahedron Letters* 1962, 741.

¹³ M. KARPLUS, *J. Chem. Physics* 30 (1959) 11.

¹⁴ A. C. HUITRIC, J. B. CARR, W. F. TRACER and B. J. NIST, *Tetrahedron* 19 (1963) 2145.

¹⁵ R. U. LEMIEUX and J. W. LOWN, *Tetrahedron Letters* 1963, 1229.

¹⁶ R. W. LENZ and J. P. HEESCHEN, *J. Polymer Sci.* 51 (1961) 247.

¹⁷ F. A. L. ANET, *J. Amer. Chem. Soc.* 84 (1962) 1053.

¹⁸ E. D. HUGHES, C. K. INGOLD and J. B. ROSE, *J. Chem. Soc.* 1953, 3839.

¹⁹ S. WINSTEIN, B. K. MORSE, E. GRUNWALD, H. W. JONES, J. CORSE, D. TRIFAN and H. MARSHALL, *J. Amer. Chem. Soc.* 74 (1952) 1127.

²⁰ W. HÜCKEL and H. D. SAUERLAND, *Ann. Chem.* 592 (1955) 190.

²¹ S. WINSTEIN and N. J. HOLNESS, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 5562.

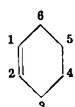
²² H. L. GOERING and R. L. REEVES, *J. Amer. Chem. Soc.* 78 (1956) 4931.

In the *cis* as well as in the *trans* series the reaction rate increases with increasing bulk of the 2-substituent, i. e., methyl < isopropyl < cyclohexyl < tert.-butyl. Irregular free energies of activation²³ and a considerable secondary isotope effect of C_β-hydrogen²⁴ suggest that other factors contribute to the observed reaction rates.

In *cis*-2-alkylcyclohexylesters the rate of saponification (and esterification) drops much more rapidly with increasing bulk of the 2-alkyl substituent than in the *trans* series,²⁵ e. g., in the hydrolysis of the acid phthalates the ratio k_{trans}/k_{cis} increases from 2.7 for the 2-methyl derivatives to 34 for the 2-isopropyl derivatives. This is exactly the behaviour to expect of the flattened ring.

α -Decalin derivatives may be regarded generally as 2-methyl substituted cyclohexane derivatives. Their axial derivatives show the expected acceleration in solvolysis and retardation in saponification.^{23, 26} In *cis*-decalin *ae*-bonds are used in the ring fusion without involving deformation, all ring angles being equal. In *trans*-decalin two equatorial bond (dihedral angle = 65°) are used in the formation of the second ring. These must be brought closer together thereby increasing the puckering in the first flattened ring near the ring junction. The dihedral angles at the junction are thus greater than the outer dihedral angles. Generally speaking *trans*-decalin is somewhat less flattened than *cis*-decalin or cyclohexane. This difference partly explains the difference in reactivity between cyclohexane and the corresponding β -*trans*-decalin derivatives.

It is known that 3-keto-5 α -steroids and the corresponding β -*trans*-decalones enolize preferentially towards the 2-position, whereas 3-keto-5 β -steroids and the corresponding β -*cis*-decalones enolize preferentially towards the 4-position. This has been explained by non-bonding interactions and hyperconjugation in the resulting octalins. A consideration of dihedral angles provides a simpler interpretation. The double bond formation takes place so as to allow a favourable dihedral angle at the ring junction. In the *trans* compounds ring B is fused to the cyclohexene ring A by two pseudo-equatorial bonds of the latter in which the dihedral angle nearest to the optimal one (54° 39') is in the 4,5-position (50° 48'). For *cis* fusion of ring B pseudo-*ae*-bonds are used. Here the smaller dihedral angle at the 3,4-position (51° 17') is preferred to the greater angle at the 4,5-position (69° 12').



position	dihedral angles (27)	
	$a' e'$	$e' e' = 120^\circ - a' e'$
3,4	51° 17'	68° 43'
4,5	69° 12'	50° 48'

²³ W. HÜCKEL, *Bull. Soc. Chim. France* 1960, 1369.

²⁴ V. J. SHINER and J. G. JEWETT, *J. Amer. Chem. Soc.* 86 (1964) 945.

²⁵ G. VAVON, *Bull. Soc. Chim. France* [4] 49 (1931) 937.

²⁶ I. MORITANI, S. NISHIDA and M. MURAKAMI, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 3420.

Fused Five-Membered Rings

trans-Decalin is thermochemically more stable than *cis*-decalin by 3.1 kcal, whereas *trans*-hydrindane is more stable than the *cis* isomer by only 1 kcal.^{9b} The smaller difference in the latter case can be attributed mainly to the flattened ring, since it requires less energy to fuse a 5-membered ring at a dihedral angle of 55° to give *cis*-hydrindane than at a dihedral angle of 65° to give the *trans* isomer. This effect lessens the strain caused by the skew interactions between the two rings in the *cis* compounds. Consistently, all reactions leading to a *cis*-fused 5-membered ring or transition state proceed more easily than those leading to the *trans* isomer, e. g., cyclohexane-*cis*-1,2-diol is cleaved faster than the *trans* diol by lead tetra-acetate or periodic acid; the *cis* diol forms a cyclic ketal with acetone whereas the *trans* diol does not. Likewise affected are the formation of chelate complexes with metal ions or inorganic oxoacids, and thermal *cis* eliminations such as the Cope, Chugaev and acetate eliminations (formation of a fused planar 6-membered ring in the transition state).

The flattened ring may help to interpret other data such as: systematic anomalies in a number of optical rotations,²⁸ the dissociation constants of cyclohexane-1,2-dicarboxylic acids,^{9c} dipole moments of 1,2-dihalo-cyclohexanes,²⁹ the rates of acid-catalyzed dehydration³⁰ and chromic acid oxydation³¹ of 2-alkyl-cyclohexanols, certain effects in E₂-elimination, anomalies in neighbouring-group participation and some long-range substituent and conformational transmission effects.

The recognition of the fact that slight differences of a dihedral angle have a marked effect on reactivity may be used to develop the I-strain concept of H. C. BROWN more explicitly and to understand more fully the reactivities of other rings (especially 5- and 7-membered rings) and of certain bicyclo compounds.³² Heterocyclic compounds such as pyranose sugars and dioxane derivatives,³³ of course, also possess the flattened ring. Shorter carbon-heteroatom bond distances and less Pitzer strain contribute to an even greater flattening than in cyclohexane. A detailed account will appear elsewhere.

Acknowledgement

I am very much indebted to Professor C. A. GROB for suggestions and encouragement.

²⁷ Calculated from the cyclohexene model of: E. J. COREY and R. A. SNEEN, *J. Amer. Chem. Soc.* 77 (1955) 2505.

²⁸ J. H. BREWSTER, *J. Amer. Chem. Soc.* 81 (1959) 5483.

²⁹ W. HÜCKEL and H. WAIBLINGER, *Ann. Chem.* 666 (1963) 17.

³⁰ G. VAVON and M. BARBIER, *Bull. Soc. Chim. France* [4] 49 (1931) 567.

³¹ J. SCHREIBER and A. ESCHENMOSER, *Helv. Chim. Acta* 38 (1955) 1529.

³² H. C. BROWN and F. J. CHLOUPEK, *J. Amer. Chem. Soc.* 85 (1963) 2322.

³³ C. ALTONA, C. KNOBLER and C. ROMERS, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 82 (1963) 1089.

R. A. WOHL

Institute of Organic Chemistry
University of Basel (Switzerland)