

sp_3 -Konfiguration bilden müssen, d. h. in der Ebene angeordnet sind, sondern daß auch bei einer sp_3 -Anordnung (Tetraeder) noch Mesomerie möglich ist. Als Beispiel seien die Frequenzen der zentralsymmetrischen Schwingungen verschiedener Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen angeführt.

theor. Bindungs- ordnung	1,25	1,33	1,5	2,0
Frequenz der symm. Gruppen- schwing. in cm^{-1}	936	1018	1151	1292

Tabelle 12

Frequenzen der symmetrischen PO-Schwingungen verschiedener Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen

Man muß annehmen, daß die Brücken-Sauerstoffatome nicht an diesen Mesomerien beteiligt sind. Die gleichen Verhältnisse sind auch bei den Ionen der Phosphorsäure anzunehmen.

2,0	1,5	1,33	1,25

Diese Unterschiede sind für die verschiedenen Dissoziationsgrade der Phosphorsäure in den einzelnen Dissoziationsstufen verantwortlich zu machen. Je niedriger die

Bindungsordnungen der P-O-Bindungen, desto weniger werden die OH-Gruppen in die Resonanz mit einbezogen. Da mit höherer Bindungsordnung der P-OH-Bindung die Protonen gelockert werden, so müssen sie in der Phosphorsäure am lockersten gebunden sein.

Die an den beiden Achterperioden abgeleiteten Regelmäßigkeiten für das Auftreten von Mehrfachbindungen lassen ohne weiteres verstehen, daß nur noch wenige Elemente (Br_2 , J_2) in den höheren Perioden zur Ausbildung von Mehrfachbindungen neigen. Es muß darauf verwiesen werden, daß die Annahme von Mehrfachbindungen in Carbonylen, wie z. B. im $Ni(CO)_4$ usw. mit den vorhergehenden Befunden nicht übereinstimmen, da die Summe der Elektronegativitäten nur 4,2 ($2,5 + 1,7$)¹⁶ beträgt. Dies braucht jedoch nicht als stichhaltiges Argument gegen Doppelbindungen in den Carbonylen oder als Argument gegen die aufgestellten Regeln angesehen werden, da die Werte der Elektronegativitäten bei den Übergangsmetallen sehr unsicher sind. Eher kann aus den vorhergehenden Betrachtungen der Schluß gezogen werden, daß die Elektronegativität des Nickels höher als 1,7 liegt, was durchaus im Bereich des Möglichen liegt¹⁷).

Für die großzügige Unterstützung der Experimentalarbeiten, die den vorliegenden Betrachtungen zu Grunde liegen, habe ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemie zu danken. Besonderer Dank gebührt auch meinen Mitarbeitern.

Eingegangen am 11. September 1956 [A 760]

- ¹⁶ M. Haissinsky, J. Chim. physique 46, 298 [1949].
¹⁷ Vgl. u. a. H. O. Pritchard u. H. A. Skinner, Chem. Reviews 55, 745 [1955]; E. G. Rochow u. A. L. Allred, J. Amer. chem. Soc. 77, 4489 [1955]; R. T. Sanderson, J. chem. Physics 23, 2467 [1955].

Struktur und Reaktionsfähigkeit der Acetylen-Bindung

Von Dozent Dr. F. BOHLMANN

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

An Beispielen wird die typische Reaktionsweise der $C\equiv C$ -Bindung gezeigt. Anschließend werden die sich aus theoretischen Überlegungen ergebenden Gründe für die ausgesprochen nucleophile Reaktionsbereitschaft der Acetylen-Bindung sowie für die im Vergleich zu den Olefinen geringe Tendenz zu elektrophilen Additionen diskutiert.

Einleitung

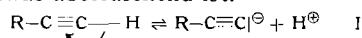
Seit 20 Jahren nimmt die Chemie des Acetylens und der Acetylen-Verbindungen einen wichtigen Platz in der Technik und der präparativen organischen Chemie ein. Neben zahlreichen technischen Möglichkeiten, die sich vor allem aus der sog. „Reppe-Chemie“¹⁾ ergeben haben, hat die Verwendung dieser Verbindungen die Synthese zahlreicher Naturstoffe ermöglicht²⁾.

Die Sonderstellung des Acetylens und seiner Abkömmlinge hat ihre Ursache in der spezifischen Reaktionsfähigkeit dieser Substanzen, die durch den sauren Charakter des Acetylen-Wasserstoffs sowie durch die Möglichkeit der verschiedensten Additionen an die Dreifachbindung selbst ausgezeichnet sind.

Im Gegensatz zum Wasserstoff an der olefinischen Doppelbindung läßt sich das an der Dreifachbindung befindliche Proton durch Metalle leicht ersetzen. Derartige Acetylde, besonders die der Alkalimetalle sowie die Grignard-Derivate, sind für Synthesezwecke sehr wertvoll,

da sie wie andere metallorganische Verbindungen mit polarisierten Doppelbindungen sowie mit Alkylhalogeniden umgesetzt werden können.

Der Grund für die Acidität des Acetylen-Wasserstoffs muß in der Elektronen-Acceptorwirkung der $C\equiv C$ -Bindung zu suchen sein; eine Tatsache, die zunächst wegen der schon vorhandenen Elektronen-Anhäufung zwischen den C-Atomen etwas überraschend ist.



Wie unten gezeigt wird, ist aber gerade das ein wesentliches Charakteristikum der $C\equiv C$ -Bindung.

Bei den Anlagerungsreaktionen an die Dreifachbindung sind vier Gruppen zu unterscheiden: die nucleophilen-, die elektrophilen- und die radikalischen Additionen sowie solche Reaktionen, die unter Beteiligung von Komplexen verlaufen.

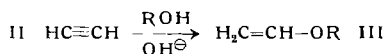
Nucleophile Additionen

Während Olefine nur dann mit nucleophilen Agentien reagieren, wenn sie durch eine elektronenanziehende Gruppe polarisiert werden, ist bei der Acetylen-Bindung schon eine derartige Reaktionsbereitschaft vorhanden. Ein typisches Beispiel ist die Alkali-katalysierte Alkohol-

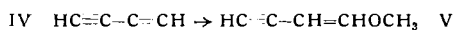
¹⁾ W. Reppe: Neuere Entwicklung auf dem Gebiete des Acetylens und des Kohlenoxyds. Springer-Verlag 1949.

²⁾ Zusammenfassung: R. A. Raphael, „Acetylenic Compounds“ in Organic Synthesis, London 1955.

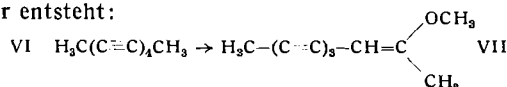
Anlagerung, die beim Acetylen unter relativ energischen Bedingungen zu den technisch wichtigen Vinyläthern führt¹⁾.



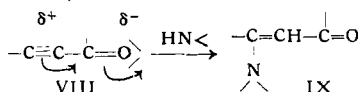
Schon beim Diacetylen gelingt die Addition wesentlich leichter²⁾, man erhält mit Methanol das präparativ interessante 1-Methoxybuten(1)-in(3)²⁾.



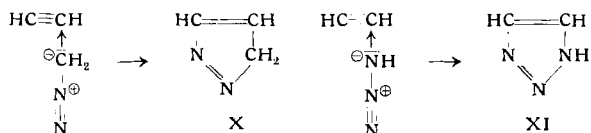
Noch wesentlich rascher reagieren Tri- und Tetraacetylen-Verbindungen⁴⁾. Aber auch hier lassen sich wegen der großen Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten der Additionen die Mono-enoläther isolieren. Aus dem Dimethyl-tetraacetylen erhält man z. B. den folgenden Enoläther, der in der cis- und trans-Form nebeneinander entsteht:



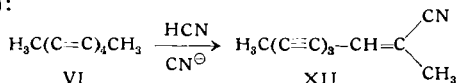
Ebenso wie Alkohole lassen sich Amine an die C≡C-Bindung addieren²⁾. Derartige Reaktionen gehen einmal bei den Polyinen, zum andern aber auch dann besonders leicht, wenn die Dreifachbindung durch eine CO-Gruppe polarisiert wird²⁾:



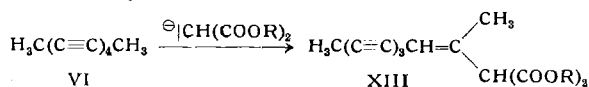
Die Anlagerungen von Diazomethan und Stickstoffwasserstoffsäure an Acetylene sind sicher ebenfalls nucleophile Additionen. Auch hier gelingen die Reaktionen bei Olefinen nur in polarisierten Molekeln.



Während beim Acetylen die Blausäure-Anlagerung nur mit Komplexen katalysiert gelingt, kann man an Polyine schon in Gegenwart von Cyanid-Ionen Blausäure anlagern. Man bekommt so die entsprechenden Polyin-en-nitrile⁵⁾:

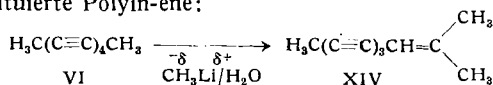


Die nucleophile Reaktionsbereitschaft bei den Polyinen geht soweit, daß sogar Reaktionen vom Typ der Michael-Addition möglich sind. Man kann z. B. Natrium-Malonester an Polyine addieren⁵⁾:



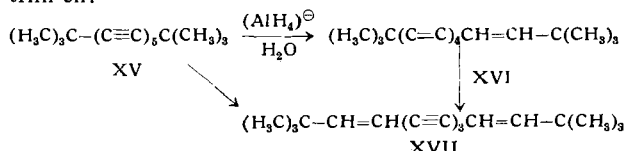
In gleicher Weise reagieren andere β-Dicarbonyl-Verbindungen.

Derartige Reaktionen wie auch die Anlagerung von Lithium-Alkylen gelingen nicht bei einfachen Acetylen-Verbindungen, es müssen mindestens drei konjugierte Acetylen-Bindungen vorliegen. Dimethyl-tetraacetylen addiert schon bei tiefer Temperatur fast momentan Lithiummethyl, nach Hydrolyse erhält man wiederum substituierte Polyin-ene:



Grignard-Verbindungen sind dagegen nicht reaktionsfähig genug.

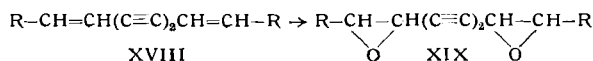
Ähnlich wie metallorganische Verbindungen reagiert das Lithiumalanat. Es ist daher nicht überraschend, daß bei den Polyinen eine Addition dieses Reagenzes möglich ist⁵⁾. Tetraine reagieren sehr schnell, während die Triine sich äußerst langsam umsetzen⁵⁾. Da die Reaktion im Endeffekt auf eine partielle Hydrierung einer Dreifachbindung hinausläuft, kann man diese Methode zur Darstellung von Polyin-enen benutzen. Bei den Pentainen bekommt man zuerst ein Tetrain-en und dann ein En-triin-en:



Die letzten Beispiele lassen besonders deutlich werden, daß die schon beim Acetylen vorhandene nucleophile Reaktionsbereitschaft beim Übergang zu den Polyinen stark gesteigert wird.

Elektrophile Anlagerungsreaktionen

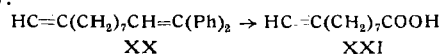
Im Gegensatz zu den nucleophilen Additionen verlaufen die typisch elektrophilen Reaktionen bei Acetylen-Verbindungen langsamer als bei Olefinen. Die Reaktionsgeschwindigkeiten sind oftmals um Zehnerpotenzen verschieden, so daß bei gleichzeitiger Anwesenheit von Doppel- und Dreifachbindungen eine partielle Umsetzung durchaus möglich ist. Besonders auffallend ist dies bei den Oxydationsreaktionen. So reagieren z.B. Acetylen-Verbindungen mit Persäuren sehr viel langsamer als Olefine. Selbst bei Polyin-enen gelingt daher eine partielle Epoxydierung⁶⁾:



Diese Möglichkeit ist präparativ und analytisch interessant^{6,7)}. Erst ein großer Überschuß an Persäure und lange Reaktionszeiten führen zu einem Angriff der Dreifachbindung⁸⁾.

Wie die Epoxydierung ist auch die Ozonisierung eine elektrophile Reaktion. Auch hier reagieren die Acetylene wesentlich langsamer als die Olefine⁶⁾.

Gegenüber Chromsäure ist die Acetylen-Bindung ebenfalls beständiger als die Äthylen-Bindung. Die folgende En-in-Verbindung ließ sich beispielsweise partiell oxydieren⁹⁾:



Mit Halogenwasserstoff reagieren die Acetylene nur sehr langsam. Dieses wird noch deutlicher, wenn man von einfachen Acetylenen zu Polyinen übergeht. Während bei den nucleophilen Additionen die Reaktionsgeschwindigkeit beim Übergang von Monoacetylenen zu Polyinen um Zehnerpotenzen steigt, ist hier das Umgekehrte festzustellen¹⁰⁾. Während Triine schon sehr langsam reagieren, läßt sich an ein Tetrain Halogenwasserstoff gar nicht addieren¹⁰⁾.

Die Untersuchung der säurekatalysierten Wasseranlagerung in der Reihe der Polyine gab das gleiche Bild⁴⁾.

⁶⁾ F. Bohlmann u. H. Sinn, Chem. Ber. 88, 1869 [1955].

⁷⁾ J. Sörensen u. N. A. Sörensen, Acta chem. Scand. 8, 1741 [1954].

⁸⁾ H. Schlubach u. V. Franzen, Liebigs Ann. Chem. 578, 220 [1952]; 577, 60 [1952]; V. Franzen, Chem. Ber. 87, 1478 [1954].

⁹⁾ H. Black u. B. C. Weedon, J. chem. Soc. [London] 1953, 1785.

¹⁰⁾ F. Bohlmann, H. Sinn, J. Politt u. E. Inhoffen, Chem. Ber. 89, 1281 [1956].

³⁾ A. Auerhahn u. R. Stadler, DRP. 601822 v. 23. 12. 1932.

⁴⁾ F. Bohlmann u. H. G. Viehe, Chem. Ber. 88, 1017 [1955].

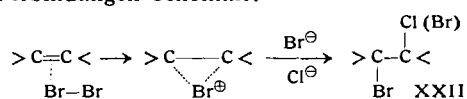
⁵⁾ F. Bohlmann, E. Inhoffen u. J. Politt, Liebigs Ann. Chem. (im Druck).

Während Diacetylene noch relativ schnell in Ketone übergehen, geht die Umsetzung bei den Triinen schon sehr langsam. Die Tetraacetylen-Verbindungen endlich reagieren gar nicht; unter sehr energischen Bedingungen tritt schließlich Verharzung ein⁴⁾. Das stabilere Di-tert.-butyl-pentaacetylen kann man stundenlang mit konz. Schwefelsäure auf 50 °C erwärmen, ohne daß eine Reaktion eintritt⁴⁾.

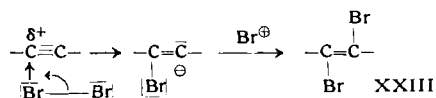
Aus diesen Beispielen ergibt sich, daß bei den elektrophilen Additionen mit zunehmender Zahl an konjugierten Dreifachbindungen die Reaktionsbereitschaft mehr und mehr abnimmt, während bei den nucleophilen Reaktionen das Umgekehrte festzustellen war. Aus diesem Grunde sind die Ergebnisse der Halogen-Anlagerung bemerkenswert.

Bei den Olefinen ist z. B. die Bromierung zweifellos als elektrophil zu betrachten, auch im Dunkeln verläuft sie sehr rasch. Acetylene hingegen reagieren im Dunkeln außerordentlich langsam. Aber schon Diacetylene reagieren etwas schneller. Wesentlich rascher noch reagieren dann Tri- und Tetra-acetylen-Verbindungen¹⁰⁾. Dieses Verhalten in der Reihe der Polyine steht im Einklang mit den Beobachtungen bei nucleophilen Reaktionen, so daß die Vermutung nahe lag, daß bei der Brom-Anlagerung an die Dreifachbindung ebenfalls ein nucleophiler Mechanismus möglich wäre.

Eine wichtige Stütze für den elektrophilen Mechanismus bei der Halogenierung der Olefine ist die Tatsache, daß man bei der Bromierung in Gegenwart von Chlorid-Ionen Chlorbrom-Verbindungen bekommt:



Unter gleichen Bedingungen gibt aber z. B. Dimethyl-tetraacetylen nur Bromide, so daß die Annahme gerechtfertigt scheint, daß hier die Brom-Addition nach einem anderen Schema als bei den Olefinen verläuft:

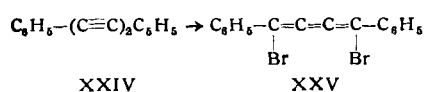


Nach gegenseitiger Polarisierung kommt es zunächst zu einer Addition eines Bromid-Ions an das elektrophile Acetylen-C-Atom und anschließend wird das einsame Elektronenpaar durch das Bromonium-Kation abgesättigt.

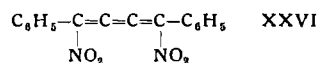
Radikalische Reaktionen

Die Halogen-Anlagerung an Acetylene verläuft unter Einwirkung von Licht wesentlich schneller. So reagiert z. B. das Decin(5) im Licht um etwa 4 Zehnerpotenzen rascher mit Brom als im Dunkeln. Zweifellos wird die Lichtreaktion von Radikalen, d. h., Brom-Atomen ausgelöst. Das zeigt sich auch aus dem Verhalten in der Reihe der Polyine. Di- und Tetra-acetylen-Verbindungen reagieren nur wenig schneller, lediglich bedingt durch die größere Zahl an Dreifachbindungen¹⁰⁾.

H. Schlubach und E. Trautschold¹¹⁾ konnten zeigen, daß bei Diphenyl-polyinen die Addition an den Enden der Polyinkette beginnt:



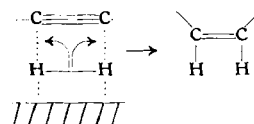
Das spricht ebenfalls für den radikalischen Mechanismus. In gleicher Weise reagiert Stickstoffdioxid in Äther wie H. Schlubach und W. Rott¹²⁾ fanden. Auch hier gelang es, beim Diphenyl-diacetylen ein Dinitro-Produkt mit Kumulen-Struktur zu fassen:



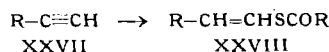
Bei den aliphatischen Polyinen geht die Reaktion dagegen gleich weiter und führt zur Bildung von Polynitroolefinen.

Die partielle katalytische Hydrierung von Dreifachbindungen ist eine präparativ wichtige Reaktion³⁾. Die Möglichkeit dieser Umsetzung zeigt, daß die Acetylen-Bindung schneller reagiert als die Äthylen-Bindung. Über den Mechanismus der Reaktion läßt sich vorläufig nichts Endgültiges aussagen. Fest steht lediglich, daß sowohl die zu hydrierende Substanz als auch die Wasserstoff-Molekeln mit der Katalysator-Oberfläche in Wechselwirkung treten.

Wenn man die Hydriergeschwindigkeit von Mono-, Di- und Tetraacetylen-Verbindungen vergleicht, stellt man fest, daß mit zunehmender Zahl an konjugierten Dreifachbindungen die Geschwindigkeit nur linear zunimmt, etwa im selben Verhältnis wie die Zahl der Acetylen-Bindungen¹⁰⁾. Daraus kann man folgern, daß es sich bei der Hydrierung der Acetylen-Bindung nicht um eine kryptoionische Reaktion handeln kann, sondern wahrscheinlich an der Katalysator-Oberfläche eine Prädissoziation der Wasserstoff-Molekeln in H-Atome eintritt, die dann sofort mit der Dreifachbindung reagieren. Offenbar geschieht dieses über einen vororientierten Komplex, da man nur cis-Addition der H-Atome beobachtet²⁾:



Erwähnenswert ist noch die radikalische Addition von Thio-Verbindungen an Acetylene. In Gegenwart von Ascaridol als Radikalbildner kann man z. B. Thioessigsäure glatt an Dreifachbindungen addieren²⁾:



Präparativ interessant ist die Richtung der Addition. Die Wasseranlagerung verläuft nämlich umgekehrt und führt zur Bildung von Ketonen. Die hier erhaltenen Thio-Verbindungen reagieren mit Carbonyl-Reagentien unter Bildung von Aldehyd-Derivaten²⁾.

Auch die Lichtreaktionen der Acetylene darf man zu den Radikal-Reaktionen rechnen. Bekannt ist, daß Acetylen beim Bestrahlen mit kurzwelligem UV-Licht in hochpolymere Substanzen übergeht. Außer dieser als „Cupren“ bezeichneten Verbindung entsteht aber noch Diacetylen und Benzol¹³⁾. Wesentlich leichter reagieren die Polyine, bedingt durch die langwelligere Lichtabsorption. Tetraine gehen oftmals schon in wenigen Sekunden in blauschwarze, unlösliche Polymere über. Bei den Di- und Triacetylen-Verbindungen geht diese Lichtpolymerisation, die zu braunen bis roten Produkten führt, meistens etwas langsamer.

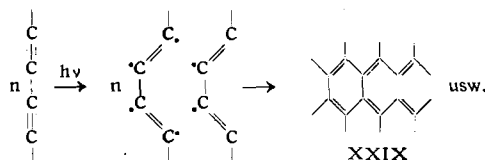
Als Arbeitshypothese für den Mechanismus dieser Reaktion wird angenommen, daß zunächst die in Form von Licht zugeführte Energie benutzt wird, um jeweils ein π -Elektronenpaar zu entkoppeln. Dadurch wird die starre

¹¹⁾ Liebig's Ann. Chem. 594, 67 [1955].

¹²⁾ Liebig's Ann. Chem. 594, 59 [1955].

¹³⁾ M. Zelikoff, J. Chem. Physics. 24, 1034 [1956].

Struktur der Polyine aufgehoben und eine erneute Koppelung unter Bildung aromatischer Ringe ist möglich¹⁴⁾:

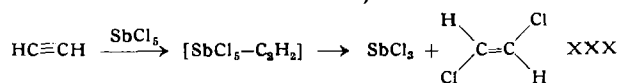


Die Reaktion läuft nur in kristallinem Zustand ab; die Polyin-Ketten müssen also vorher parallel ausgerichtet sein.

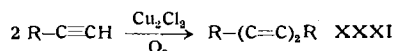
Reaktionen unter Komplexbildung

Bei einigen Umsetzungen des Acetylen liegen insofern Besonderheiten vor, als hier offenbar der reaktionsgeschwindigkeitsbestimmende Schritt die Bildung gewisser Komplexe ist. So wird die Chlorierung von Acetylen, die an sich sehr langsam verläuft, durch Antimonpentachlorid ganz erheblich beschleunigt¹⁵⁾.

Der isolierbare Komplex gibt unter Abspaltung von Antimontrichlorid das Dichlorid¹⁶⁾:



Bei der mit Quecksilbersalzen katalysierten Wasseranlagerung an Acetylene scheint die Komplexbildung eine wichtige Rolle zu spielen¹⁷⁾. Auch die Blausäure-Anlagerung an Acetylen zum Acrylnitril wird durch Komplexe möglich¹⁸⁾. Das hier wirksame Kupfer(I)-chlorid in Ammoniumchlorid-Lösung katalysiert gleichfalls die Anlagerung von Acetylen an Acetylen unter Bildung von Vinylacetylen¹⁹⁾. In Gegenwart von Sauerstoff vollzieht sich mit dem gleichen Reagens die präparativ wichtige oxydative Dimerisierung²⁰⁾:



Das eigentliche Oxydationsmittel sollen allerdings Kupfer(II)-Ionen sein¹⁸⁾.

Die CO-Anlagerung an Acetylene, die durch Nickelcarbonyl katalysiert wird, gehört ebenfalls zu den Reaktionen, die über Komplexe verlaufen¹⁾.

In all diesen Fällen ist offenbar das Anteiligwerden eines π -Elektronenpaares der Dreifachbindung an einem Komplex¹⁹⁾ von entscheidender Bedeutung. Die Reaktionsfähigkeit der nun nicht mehr echten Acetylen-Bindung wird dadurch völlig verändert.

Deutung des reaktiven Verhaltens der Acetylen-Bindung

Wenn man das vorliegende experimentelle Material überblickt, so kommt man zu der Folgerung, daß sich die Elektronenstruktur der Acetylen-Bindung eindeutig von der der Äthylen-Bindung unterscheiden muß. Dagegen schließt sich die bisherige Betrachtungsweise der $\text{C}\equiv\text{C}$ Bindung eng an die der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung an. Die σ -Bindung wird aus 2 sp -Hybrid-Orbitals gebildet und die beiden Ebenen der π -Orbitals stehen senkrecht aufeinander²⁰⁾.

Für das reaktive Verhalten ungesättigter Systeme sind nun aber gerade die π -Elektronen verantwortlich zu machen, die wegen ihrer geringeren Bindungsfestigkeit leichter verschiebbar sind, wodurch sich polare Reaktions-

formen leichter bilden können. Man sollte also erwarten, daß bei der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung, die je zwei π -Elektronenpaare besitzt, eine ausgesprochene Neigung zu elektrophilen Reaktionen vorherrschen müsse. Wie wir oben gesehen haben, ist gerade das Gegenteil der Fall. Schon physikalisch-chemische Messungen zeigen, daß die π -Elektronen der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung fester gebunden sein müssen, als die der Äthylen-Bindung. Dies ergibt sich z. B. aus den UV-Spektren²¹⁾. Walsh macht hierfür den höheren s -Anteil des sp -Hybrids verantwortlich²¹⁾, denn eine direkte Wechselwirkung der π -Elektronenwolken ist nicht formulierbar, da nur die in der gleichen Ebene liegenden π -Elektronen miteinander in Resonanz treten können. Wesentlich scheint die Frage zu sein, welcher Anteil an der bekannten Bindungsenergie der Acetylen-Bindung von den π -Bindungen geliefert wird.

Der Wert dieser Bindungsenergie wird hauptsächlich durch die Wechselwirkung der π -Orbitals bestimmt, die in ihrer Größe durch das „Überlappungsintegral“ wiedergegeben wird²²⁾. Wichtig ist nun, daß die Werte der Überlappungsintegrale der π -Bindung mit kleiner werdendem $\text{C}-\text{C}$ -Abstand rasch ansteigen, während die der σ -Bindung nur unwesentlich verändert werden^{10, 22)}. Eine Abschätzung der Größen unter Berücksichtigung der Coulombschen Abstoßung ergibt, daß die Bindungsenergie der Acetylen- π -Bindung um 15–20% höher liegt, als die der Äthylen- π -Bindung¹⁰⁾. Hinzu kommt als sterischer Faktor, daß die Ausbildung von π -Komplexen, wie sie bei elektrophilen Reaktionen der Doppelbindung wichtig sind, bei der $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung kaum möglich ist, da die Bindung durch die π -Elektronen nach allen Seiten abgeschirmt ist¹⁰⁾.

Die ausgesprochene nucleophile Reaktionsbereitschaft der Acetylen-Bindung und die Acidität der Acetylen-Wasserstoff-Atome deuten auf eine Asymmetrie der Elektronenverteilung hin. Folgende Überlegungen lassen dies verständlich erscheinen: Beim Zustandekommen jeder Elektronenbindung ergibt sich eine Verschiebung der Elektronendichte zur Mitte der Bindung hin. Ein Maß für die Größe dieser Verschiebung ergibt sich aus den „Überlappungsintegralen“²²⁾, sie ist also bei einer σ -Bindung größer als bei π -Bindungen. Symbolisiert man diese Verlagerung durch Vektoren, die von der zur Bindung senkrechten und durch den Atomkern verlaufenden Ebene ausgehen, so kommt man qualitativ zu Bild 1¹⁰⁾.

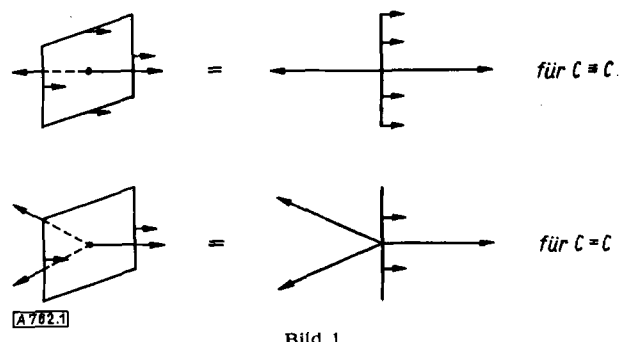


Bild 1

Während beim Äthylen eine annähernd symmetrische Verschiebung resultiert, ergibt sich beim Acetylen eine deutliche Asymmetrie. Das bedeutet aber auch eine Asymmetrie in der Abschirmung des kugelsymmetrischen positiven Kernfeldes, so daß die $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung bereits im Grundzustand elektrophile C-Atome besitzt. Bei den Polyinen kommt es zu einer weiteren Steigerung dieses Effektes,

¹⁴⁾ F. Bohlmann u. E. Inhoffen, Chem. Ber. 89, 1276 [1956].

¹⁵⁾ H. Tompkins, DRP. 196324, v. 19. 3. 1908.

¹⁶⁾ G. Chavanne, Bull. Soc. Chem. Belg. 26, 287 [1912].

¹⁷⁾ J. Niewland, J. org. Chem. 7, 159 [1936].

¹⁸⁾ G. Eglington u. A. Galbraith, Chem. and Ind. 1956, 737.

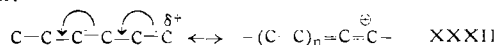
¹⁹⁾ Vgl. dazu R. Nast, Z. Naturforsch. 8b, 381 [1953].

²⁰⁾ Vgl. F. Klatges: Lehrbuch d. org. Chem., Bd. II. W. de Gruyter, Berlin 1954.

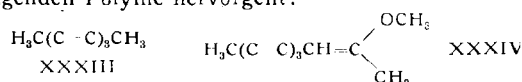
²¹⁾ A. Walsh, Quarterly Rev. (Chem. Soc., London) 2, 73 [1948]; J. Serre u. A. Pullmann, J. chim. Phys. 50, 447 [1953].

²²⁾ R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 72, 4493 [1950].

da jetzt jede konjugierte Dreifachbindung einen Elektronenzug auf die benachbarte ausübt. Es resultiert schließlich eine Tendenz zur Verschiebung der π -Elektronen zur Mitte der Molekel hin, so daß kumulenartige Grenzstrukturen bei der Beschreibung der Mesomerie wichtig werden:



Dadurch wird zwanglos die Leichtigkeit der nucleophilen Reaktionen an Polyinen erklärt. Ein Elektronendonator müßte dagegen diesen Effekt wieder etwas abschwächen. Das wird schon durch eine $\text{C}=\text{C}$ -Bindung erreicht, wie aus der Geschwindigkeit der Alkohol-Addition an die beiden folgenden Polyine hervorgeht:



XXXIII reagiert 5mal schneller als XXXIV.

Der elektrophile Charakter der Acetylen-C-Atome bedingt zwangsläufig auch die Acidität der Acetylen-Wasserstoffe. Das positive C-Atom wirkt als Elektronen-Acceptor auf die C—H-Bindung, was zu einer Erleichterung der Protonen-Abspaltung führt. Die Verstärkung dieses Effektes bei Polyinen zeigt sich beim Vergleich von Acetylen und Diacetylen. Während Acetylen nur unter Ausschluß von Wasser in Gegenwart von Kaliumhydroxyd mit Ketonen kondensiert werden kann, gelingt diese Reaktion beim Diacetylen auch in wäßriger Lösung, was zweifellos mit einer Erhöhung der Acidität des H-Atoms im Diacetylen zu erklären ist.

Zweifellos bleiben damit noch manche Feinheiten im Reaktionsverhalten der Acetylen- und Polyacetylen-Verbindungen ungeklärt, doch dürften die oben angeführten Gedankengänge das Verständnis des reaktiven Verhaltens der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung erleichtern.

Eingegangen am 17. September 1956 [A 762]

Die insektiziden Phosphorsäureester

Von Dr. G. SCHRADER

Aus dem Pflanzenschutz-Laboratorium der Farbenfabriken Bayer A. G., Werk Elberfeld

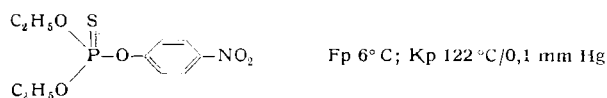
Nach einem Plenarvortrag auf der GDCh-Vortragstagung in Hamburg am 22. Sept. 1956

Alle als Insektizide verwendbaren organischen Phosphorsäureester wie „E 605“ oder „Gusathion“ entsprechen einem ganz bestimmten Aufbauschema. Von besonderem Interesse sind die „systemisch“ wirkenden „Systox-Präparate“. Die neu entwickelten Insektizide zeigen die Tendenz, die allgemeingiftigeren Phosphor-Verbindungen durch biologisch selektiv wirkende zu ersetzen.

Seit dem zweiten Weltkrieg werden organische Phosphor-Verbindungen in aller Welt auf dem Gebiet des Pflanzenschutzes verwendet. Die Wirkung der organischen Phosphor- und Thiophosphorsäureester auf bestimmte Enzyme in lebenden Organismen¹⁾ ist in vielen Veröffentlichungen behandelt worden.

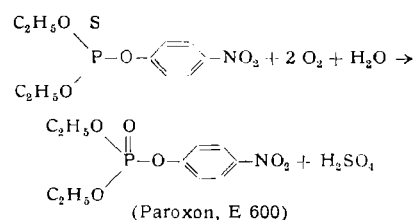
„E 605“

Unter den heute im Handel befindlichen Phosphorsäureestern mit insektiziden Eigenschaften nimmt der unter der Bezeichnung „E 605“ bekanntgewordene O,O-Diäthyl-O-p-nitrophenylester der Thiophosphorsäure (Diäthyl-p-nitrophenyl-thiophosphat):



als polyvalentes Kontaktinsektizid eine dominierende Stellung ein. Der Ester wurde in den Laboratorien der Farbenfabriken Bayer Elberfeld 1944 von G. Schrader²⁾ im Rahmen einer systematischen Bearbeitung der Phosphor-Verbindungen erstmalig synthetisiert. „E 605“ hat als synthetisches Kontaktinsektizid in land- und forstwirtschaftlichen Betrieben breite Anwendung gefunden. Bei der Toxizität³⁾ dieses Phosphorsäureesters ist es nicht ausgeblieben, daß die Substanz in den Händen Unberufener hier und da zu Vergiftungen mit tödlichem Ausgang⁴⁾ ge-

führt hat. Daraufhin setzte eine intensive Arbeit von Chemikern, Medizinern und Pharmakologen ein, die zu einer Fülle von Ergebnissen auf dem Gebiete des Nachweises⁵⁾, des Schicksals⁶⁾ im lebenden Organismus und der gesamten Toxikologie geführt hat. Es dürfte heute feststehen, daß „E 605“ im Warmblüterorganismus und wahrscheinlich auch in der lebenden Pflanze zu der entsprechenden Sauerstoff-Verbindung⁷⁾ oxydiert wird:



Während „E 605“ in reinem Zustand nicht mit Cholinesterasen reagiert, lagert sich die entsprechende Sauerstoff-Verbindung (E 600)⁸⁾ an Enzyme⁹⁾ an. Es kommt zu einer schnellen Blockierung der Cholinesterasen. Die dann auftretenden Symptome, wie Kopfschmerzen, Erbrechen, Atemnot, vermehrte Drüsensekretion, Pupillenverengung

¹⁾ Th. Wagner-Jauregg, *Arzneimittel-Forsch.* 4, 527–531 [1954]; F. Meyer, C. Beggerow, K. Hardebeck, U. Augustiny, ebenda 5, 109, 285, 380 [1955].

²⁾ Die Entwicklung neuer Insektizide auf Grundlage organischer Fluor- und Phosphor-Verbindungen, Monographie Nr. 62, Verlag Chemie G. m. b. H., Weinheim 1952, S. 50.

³⁾ DL₅₀ Ratte per os: 6,5 mg/kg, W. Wirth, *Dtsch. med. Wschr.* 79, 1207 [1954].

⁴⁾ Vgl. J. Derkosch, H. Jansch, R. Leutner u. F. N. Mayer, *Mh. Chem.* 85, 684–692 [1954]; vgl. F. Bartmann, *Kriminalistik*, Heft 5, Mai 1956; O. Pribilla, *Arch. Toxik.* 15, 210–284 [1955].

⁵⁾ P. R. Averell, M. V. Norris, *Analytic. Chem.* 20, 753 [1948]; S. v. Eicken, diese Ztschr. 66, 551 [1954]; P. Dropmann, *Dtsch. Z. ges. gerichtl. Med.* 43, 89 [1954]; E. Pfeil, H. J. Goldbach, *Klin. Wschr.* 31, 1110 [1953]; P. Reckendorfer, *Pflanzenschutz-Berichte* [Wien], XVI 146–158 [1956]; H. Kaiser u. Th. Haag, *Arch. Pharmaz.* 289, 542–597 [1956].

⁶⁾ F. Duspiva, diese Ztschr. 66, 541 [1954].

⁷⁾ W. M. Diggle, J. C. Gage, *Biochem. J.* 49, 491 [1951]; D. K. Myers, B. Mendel, H. R. Gersmann, J. A. A. Ketelaar, *Nature* [London] 170, 805–807 [1952].

⁸⁾ „E 600“ (Paroxon) findet als Pflanzenschutzmittel wegen seiner hohen Toxizität nur eine geringe praktische Anwendung. Es wird aber als Ersatz für „Eserin“ in der Augenheilkunde verwendet. Vgl. W. Wirth, *Dtsch. med. Wschr.* 41, 1243 [1949]; K.-B. Augustinsson, *Mintacol*, *Svensk farmac. Tidskr.* 57, 261 [1953].

⁹⁾ W. Wirth, *Dtsch. med. Wschr.* 79, 1206 [1954].