

anderer Seite vorgeschlagenen Modells [1] deuten, während sich alle Vorhersagen des 3. Modells in den UV- und IR-Spektren bestätigt fanden. Experimentell ergab sich ein Aceptoreffekt des Phosphors, der in den Salzen denjenigen einer CN-Gruppe überschreitet und in den Phosphinen, Oxyden und Sulfiden fast erreicht. Erhöhung der Elektronendichte am Phosphor (Ersatz von C_6H_5 durch CH_3 , Solvataion der Phosphoniumgruppe; Vergleich von Phosphinen, Oxyden, Sulfiden mit Oniumsalzen) drängt den Aceptoreffekt zurück. Dies zeigt sich in den IR-Spektren der Oxyde und Sulfide auch für den $p_\pi-d_\pi$ -Anteil der $P=O$ - und $P=S$ -Bindung: Frequenz und Intensität der PO - und PS -Valenzschwingungen sinken, wie von Modell 3 gefordert, mit zunehmender Größe des auf den Phosphor ausgeübten Donatoreffekts.

Bei unsubstituierten Phenylresten tritt ein derartiger Aceptoreffekt nicht mehr eindeutig in Erscheinung, jedoch hat möglicherweise die geringe Beteiligung des Phosphor-3p-Orbitals an den aromatischen π -Bindungssystemen des Triphenylphosphins seine Ursache darin, daß 3p- und 3d-Orbitalbeteiligung einander entgegenwirken. Da starke Elektronendonatoren die 3d-Orbitalbeteiligung deutlich werden ließen, erschien es umgekehrt möglich, daß sich durch Einführung starker Aceptorsubstituenten die 3p-Orbitalbeteiligung sichtbar machen ließe. Hierfür sprechen in der Tat die Eigenschaften der Phosphine $(C_6H_5)_2P-C_6H_4-A(p)$, mit $A = NO_2, CN, CHO, COOCH_3, COOH, CON(CH_3)_2, CONH_2$. [VB 917]

Neue Spaltungsreaktionen von Methylendiamin-Derivaten und α -Dialkylamino-äthern

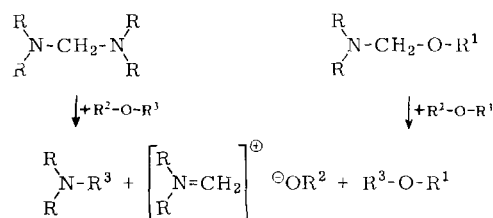
H. Böhme, Marburg/Lahn

GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg,
am 19. Februar 1965 in Tübingen

In Analogie zur Bildung α -halogenerter Amine durch Spaltung von Aminen mit Säurehalogeniden erhält man aus N,N,N',N'-Tetraalkylmethylendiaminen mit Sulfonsäureanhydriden Dialkylmethylenimonium-sulfonate neben Sulfonsäure-dialkylamiden. Tetraäthyl-pyrophosphat liefert mit Aminen oder α -Dialkylamino-äthern entsprechend Carbimoniumsalze der Diäthylphosphorsäure neben Phosphorsäure-esteramid bzw. -triestern. Die mit Tetraäthyl-pyrophosphat gebildeten Carbimoniumsalze der Diäthylphosphorig-

[1] H. Goetz, Angew. Chem. 75, 675 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 552 (1963).

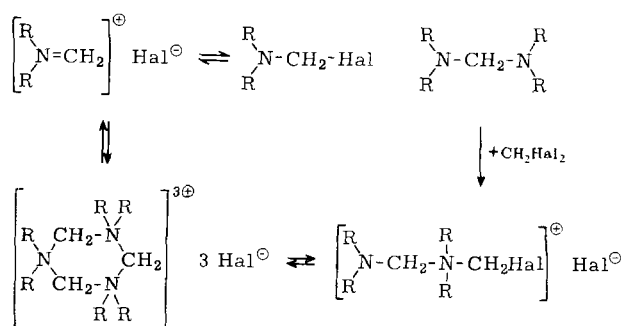
säure unterliegen einer Michaelis-Arbusow-Umlagerung, so daß Dialkylaminomethylphosphonsäure-ester isoliert werden. Verwendet man gemischte Anhydride zur Spaltung, so entsteht jeweils das Imoniumsalz der stärkeren am Anhydrid beteiligten Säure neben dem Amid oder Ester der schwächeren Säure.



$R, R^1 = \text{Alkyl}$

$R^2, R^3 = R-CO-, R-SO_2-, R-SO-, (RO)_2PO-, (RO)_2P-$

Bei der Umsetzung zwischen Acetylnitrat und Aminen erhält man hingegen Dialkylnitramine neben Acetoxymethyldialkylaminen, die auch durch Aminsplaltung mit Carbonsäureanhydriden zugänglich sind. Verwendet man hierbei Essigsäure-ameisensäure-anhydrid, so geht das primär gebildete α -Formyloxymethyl-dialkylamin bereits bei $-20^\circ C$ unter Decarboxylierung in Methyldialkylamin über.



Aus Carbimonium-halogeniden, die meist als α -halogenierte Amine formuliert werden, entstehen beim Erhitzen oder beim Umkristallisieren aus aprotischen, polaren Lösungsmitteln Dimere oder Trimere, wie sie sich auch bei der Umsetzung von Methylendiamin-Derivaten mit Methylhalogeniden bilden. Zum Unterschied von den Monomeren fehlt den Di- und Trimeren im IR-Spektrum die Bande der $C=N$ -Doppelbindung bei $5,95 \mu$. [VB 916]

RUNDSCHAU

Die Existenz zweier isomerer Cyclohexylthiole wies Y. Takeoka durch Infrarotspektren nach. Die Isomerie ist bedingt durch einmal axiale, einmal äquatoriale Stellung des Substituenten am Cyclohexansessel. Im flüssigen Zustand und zwischen Schmelzpunkt ($-18^\circ C$) und Umwandlungstemperatur ($-87^\circ C$) existieren beide Formen nebeneinander; unterhalb $-87^\circ C$ liegt nur noch die stabilere äquatoriale Form vor. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Formen beträgt $0,78 \text{ kcal/Mol}$ in verdünnter Schwefelkohlenstofflösung, $0,80 \text{ kcal/Mol}$ in der reinen Flüssigkeit und $0,58 \text{ kcal/Mol}$ im Festkörper zwischen $-87^\circ C$ und $-18^\circ C$. / J. molecular Spectroscopy 15, 29 (1965) / -Hz. [Rd 280]

Die CN-Bindung zwischen aromatischem Kern und Nitroso-gruppe im p-Nitrosodimethylanilin hat teilweise Doppelbindungscharakter und ist deshalb in ihrer Rotation behindert. D. D. MacNicol, R. Wallace und J. C. D. Brand bestimmten die Aktivierungsgrößen für diese Rotation zu $\Delta H^* = 11,2 \pm 1,1 \text{ kcal/Mol}$ und $\Delta S^* = -3,0 \pm 5 \text{ cal/}$

grad-Mol. Zur Bestimmung dieser Größen wurde die Temperaturabhängigkeit des Kernresonanzspektrums der aromatischen Protonen herangezogen. (Die Rotation um die CN-Bindung zwischen Kern und Dimethylaminogruppe hat keinen Einfluß auf das Spektrum). Die so bestimmte Aktivierungsenthalpie läßt sich gut mit der Lage der zugehörigen Torsionsschwingung im fernen Infrarot (166 cm^{-1}) vereinbaren. / Trans. Faraday Soc. 61, 1 (1965) / -Hz. [Rd 279]

Die Oberflächenbestimmung nach Brunauer, Emmett und Teller mit Krypton und Xenon als Adsorbaten an aufgedampften Nickelfilmen führt manchmal zu falschen Ergebnissen. Nach einer Chemisorption (z. B. von Sauerstoff oder Äthylen) findet man andere Werte. K. C. Campbell und D. T. Duthie machen wahrscheinlich, daß sich dieser Effekt nicht durch Zusammensintern des Metalls durch die freiwerdende Chemisorptionsenergie erklären läßt; stattdessen schließen sie aus der Verschiedenheit der scheinbaren relativen Oberflächenänderungen nach Chemisorption verschiedener Gase, daß die Polari-