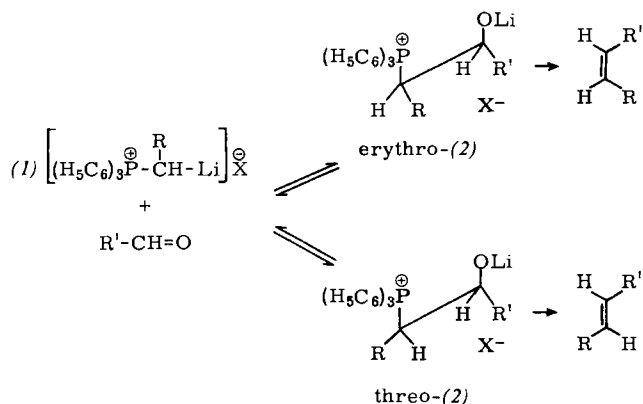
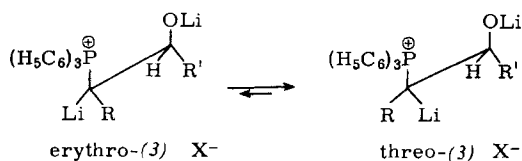


Beide Prinzipien lassen sich allerdings nur gelegentlich mit Erfolg anwenden. Wir fanden, daß trans-Olefine in hohen Aus-



beuten entstehen, wenn man die Betain-LiX-Addukte (2) noch einmal mit Phenyllithium behandelt. Die resultierenden Derivate (3), die zugleich P-O-Betain- und P-C-Ylid-Charakter haben, gehen äußerst rasch ineinander über, und das Gleichgewicht liegt überwiegend auf der Seite der threo-Form.



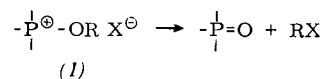
Durch $Li^+ \rightarrow H^+$ -Austausch entsteht aus threo-(3) threo-(2) und daraus das trans-Olefin. Das trans/cis-Verhältnis im Produkt ist meist größer als 95:5.

51

Die Alkylierung von Phosphinchalkogeniden und Phosphinylamiden

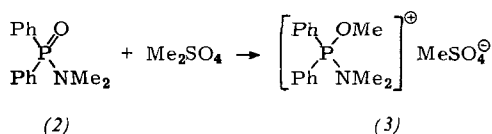
A. Schmidpeter, Barbara Wolf und Krista Düll, München

Verbindungen mit Alkoxyphosphonium-Struktur (1) treten bei einigen Reaktionen (Michaelis-Arbusow-Reaktion, Pistchimuka-Reaktion, Phosphinoxydation mit Dialkylperoxyden u.a.) als instabile Zwischenstufen auf. Sie zerfallen unter kationischer Übertragung des Alkylrestes und Bildung des Phosphinoxyds.

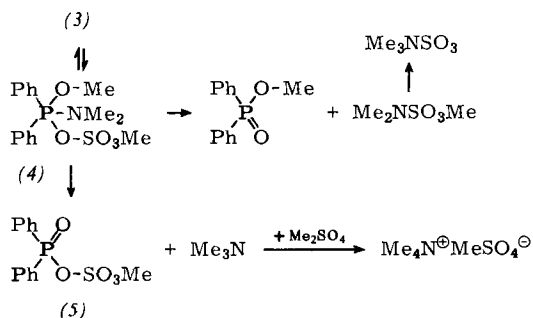


In Umkehrung der Zerfallsreaktion konnten stabile Vertreter der Verbindungsklasse (1) durch Alkylieren von Phosphinoxyden erhalten werden. Aus Triphenylphosphinoxyd entstehen mit Dimethylsulfat und PF_6^- oder $SbCl_6^-$ oder direkt mit Trialkyloxoniumsalzen Triphenyl-alkoxy-phosphoniumsalze. Ihre Stabilität hängt vom Anion, aber auch vom Alkylrest ab. Triphenylphosphinsulfid reagiert analog und liefert die sehr beständigen Triphenyl-alkylthio-phosphoniumsalze $Ph_3PSR^+ X^-$.

Bei der Umsetzung von Diphenylphosphinyldimethylamid (2) mit Dimethylsulfat entsteht (nach Auskunft der 1H -NMR-Spektren) zunächst unter Methylierung des Sauerstoffs das Diphenyl-dimethylamino-methoxyphosphonium-methylsulfat (3).

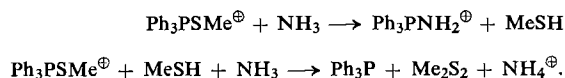


Daraus bilden sich dann Trimethylaminschwefeltrioxyd, Tetramethylammonium-methylsulfat, Methyl-diphenylphosphinat und wahrscheinlich Diphenylphosphinyl-methylsulfat (5). Es wird angenommen, daß die Bildung dieser Produkte über eine mit (3) im Gleichgewicht stehende pentakovalente Form (4) verläuft.



Alle Produkte wurden isoliert bis auf (5), das beim Aufarbeiten zu Diphenylphosphinsäure hydrolysierte.

Die Methylierung des Diphenylthiophosphinyl-dimethylamids bleibt auf der Stufe des Amino-methylthiophosphonium-Ions stehen. — Die Ammonolyse von Triphenylmethylthiophosphonium-Salzen verläuft nach



53

Mischkristallbildung von Lithiumindiumoxyd mit Magnesiumoxyd und ein Beitrag zur „Gadoliummecke“

H. Schwarz und D. Bommert, Karlsruhe

$LiInO_2$ kristallisiert durch die geordnete Verteilung der Li- und In-Ionen mit einer tetragonalen Überstruktur des NaCl-Gitters. Alle Versuche, $LiInO_2$ in einer kubischen Form mit statistischer Verteilung der Kationen zu erhalten, blieben erfolglos. $LiInO_2$ bildet jedoch kubische Mischkristalle mit MgO . Bei von 1000 °C abgeschreckten Proben erstreckt sich der kubische Mischkristallbereich, in dem sich die Gitterkonstanten längs einer Vegard-Geraden ändern, von 0 bis etwa 95 Mol-% $Li_{0,5}In_{0,5}O$. Daran schließt sich ein Zweiphasengebiet von 95 bis etwa 99 Mol-% an, in dem die kubische und tetragonale Phase koexistent sind. Schließlich folgt ein sehr schmaler Mischkristallbereich mit tetragonaler Struktur. Die Mischkristallbildung ist temperaturabhängig; mit fallenden Temperaturen verschiebt sich die Grenze zwischen dem Gebiet der kubischen Mischkristalle und dem Zweiphasengebiet, unter Verbreiterung des letzteren, auf die MgO -reichere Seite des Systems (750 °C: 78 Mol-%; 675 °C: 72 Mol-%; 600 °C: 53 Mol-% $Li_{0,5}In_{0,5}O$).

Die sogenannte „Gadoliummecke“, d.h. das Auftreten einer Unstetigkeit beim Gd in der Abhängigkeit gewisser Eigenschaften der 3-fach positiven Lanthanidionen (Ln^{3+}) von der Ordnungszahl (OZ), ist heute gut gesichert. Kristallographische Daten isostruktureller Verbindungsreihen zeigen diese Unstetigkeit jedoch häufig nicht. Zum Beispiel findet man für zahlreiche Verbindungen [Ln_2O_3 (C-Typ), $Ln_2Sn_2O_7$, $LnVO_4$, $LnCrO_4$, $LnOCl$, LnF_3 , $LnOF$, Ln_2O_2S] keine Unstetigkeit des Zellvolumens beim Gd. Dagegen ergibt sich bei einigen anderen Verbindungen [z.B. LnN , $LnAs$, $LnSb$, LnC_2], in denen die Ln-Ionen einen besonders hohen Anteil am gesamten Gittervolumen haben, ein mehr oder weniger deutlicher Effekt. Daß ein hoher Anteil der Ln-Ionen am Gittervolumen allein aber nicht entscheidend für das Auftreten der Gadoliniummecke ist, ergibt sich daraus, daß auch bei den Verbindungen $SrO \cdot Ln_2O_3$ und $BaO \cdot Ln_2O_3$ [1] (rhombischer $CaO \cdot Fe_2O_3$ -Typ) ein deutlicher Knickpunkt beim Gd auftritt, wenn die

[1] H. Schwarz u. D. Bommert, Z. Naturforsch. 19b, 955 (1964).