

wurde das Verhalten von α -monofunktionellen Methylenphosphon- oder -phosphinsäureestern mit dem Ziel einer ($P-C + P$)-Verknüpfung geprüft. α -Metallierte (Na , Na/K , $MgOC_2H_5$, $MgCl$) Phosphon- oder Phosphinsäureester ließen sich in einigen Fällen acetylieren. Umsetzungen mit Esterchloriden verschiedener Säuren des Phosphors führten dagegen nicht zu den gewünschten Verbindungen.

Michaelis-Arbusow- oder Michaelis-Becker-Reaktionen von α -Halogenmethyl-phosphon- oder -phosphinsäure-alkylestern mit Verbindungen mit dreibindigem Phosphor führten zu Produkten, die bei nucleophilem Angriff (a) auf das α -C-Atom und (b) auf die Esteralkylgruppe zu erwarten sind. Im Falle der Arbusow-Reaktion von Jodmethyl-äthylphosphinsäure-äthylester mit Äthanphosphonigsäure-diäthylester entstanden zwischen $180-200^\circ C$ im Sinne von (a) 69,9 % Methylen-bis-(äthylphosphinsäure-äthylester) und durch Einwirkung des bei (a) freiwerdenden Äthyljodids sowie gemäß (b) erhebliche Mengen Diäthylphosphinsäure-äthylester. Bei Michaelis-Becker-Reaktionen mit α -Halogenmethyl-alkyl- (oder -aryl-) -phosphinsäuren spielt darüber hinaus die Natur der am Phosphoratom gebundenen Alkyl- oder Arylsubstituenten eine Rolle. Positive Substituenten fördern eine Ablösung des Halogens als Anion im Sinne von (a) und hemmen die Reaktion (b). Negative Substituenten steigern das Alkylierungsvermögen der Ester (Reaktion b) und hemmen Reaktion (a). Äthoxygruppen wirken auf Grund ihres (+M)-Effektes der Positivierung der Nachbargruppen durch die $P=O$ -Gruppe entgegen. Während aromatisch substituierte Verbindungen in keinem Falle in gewünschter Weise reagierten, wurden bei der Umsetzung von Chlormethyl-äthylphosphinsäure-äthylester mit Natriumdiäthylphosphit 60,9 % Äthyl-(O,O-diäthylphosphonyl)-methylphosphinsäure-äthylester erhalten.

Lösungsmitteleinflüsse auf die Stereospezifität der Halogenaddition an cis- und trans-Stilben

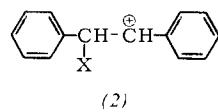
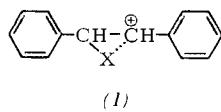
G. Heublein, Jena

Das IR-spektroskopisch ermittelte Produktverhältnis der Diastereomeren bei der Halogenaddition an cis- und trans-Stilben wird als Maß für die Stereospezifität der Reaktion betrachtet.

In unpolaren Lösungsmitteln bildet sich ein Halonium-Ion (1), das durch teilweisen intramolekularen Ladungsausgleich stabilisiert wird. Die Reaktion verläuft daher weitgehend stereospezifisch unter trans-Addition.

In polaren Lösungsmitteln wird die ionische Zwischenstufe als Carbonium-Ion (2) durch Solvatisierung stabilisiert. Damit ist auf der Zwischenstufe eine innere Rotation möglich und das Endprodukt der Addition wird durch die sterisch günstigste Konformation der Zwischenstufe bestimmt. Im vorliegenden Falle ist dies die zur meso-Form führende Konformation mit fernstehenden Phenylringen.

Untersuchungen der Chloraddition mit Dichlorjodbenzol zeigen, daß Chlor (im Gegensatz zu Brom) bereits im unpolaren Lösungsmittel kaum ein Halonium-Ion (1) bilden kann, so daß mit trans- und cis-Stilben bevorzugt meso-Dichlorstilben entsteht.

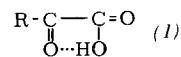


Addiert man JCl an trans-Stilben, so entsteht in unpolaren und polaren Lösungsmitteln ausschließlich erythro-Jodchlorstilben, woraus auf die Bildung eines Jodonium-Ions (1) geschlossen werden kann.

Intramolekulare Säurekatalyse bei der Jodierung von Ketosäuren. Nachweis der Existenz von Protonenchelaten in wässriger Lösung

G. Hübner, Halle

Während die Halogenierung von Ketoverbindungen im allgemeinen durch Säuren katalysiert wird, ist die Geschwindigkeit der Jodierung von α -Ketosäuren von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig [1]. Es lag nahe, eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen Carboxygruppe und Carbonylgruppe anzunehmen, zumal Protonenchelate vom Typ (1) in unpolaren Lösungsmitteln und im Gaszustand



nachgewiesen werden konnten [2]. Zur Trennung des induktiven Einflusses der Carboxygruppe von den Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen wurden aromatische Verbindungen untersucht, die in ihrer Struktur den α -Ketosäuren ähneln, deren p-Isomere aber nur eine Fernwirkung der Carboxy- oder Hydroxygruppe auf die Carbonylgruppe zulassen. Die Messungen ergaben, daß bei o-Hydroxyacetophenon, o-Acetophenoncarbonsäure und o-Propiophenoncarbonsäure die Jodierungsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration unabhängig ist, während sie bei p-Hydroxyacetophenon und p-Acetophenoncarbonsäure der Säurekonzentration proportional ist. Daraus folgt, daß Protonenchelate auch in wässriger Lösung existieren und den Angriff der Carbonylgruppe durch Protonen blockieren. Wahrscheinlich ist für solche Wechselwirkungen eine bestimmte Acidität der Hydroxygruppe Voraussetzung, denn Phenylacetoin verhält sich wie ein einfaches Keton, obwohl spektroskopisch in unpolaren Lösungsmitteln Protonenchelate nachweisbar sind. Auch einige physiologisch wichtige Verbindungen, z. B. Brenztraubensäure, α -Ketobuttersäure und α -Ketoglutaräsäure, liegen beim Eigen-pH in wässriger Lösung als Protonenchelate vor.

Thiocarbamoylphosphine

K. Issleib und G. Harzfeld, Halle

Das Entstehen der Thiocarbamoylphosphine ist sowohl von der Nucleophilie des eingesetzten prim. oder sek. Phosphins als auch vom induktiven Einfluß der organischen Reste der Isothiocyanate abhängig. Arylsenöle reagieren mit sek. aliphatischen und aromatischen Phosphinen zu Thiocarbamoylphosphinen $R_2P-C(S)-NHR'$. Alkylisothiocyanate hingegen setzen sich nur mit den stärker nucleophilen aliphatischen oder cycloaliphatischen sek. Phosphinen zu den entsprechenden Thiocarbamoylphosphinen um, während das weniger nucleophile Diphenylphosphin lediglich mit Methylisothiocyanat reagiert. Erst die Verwendung der Alkaliphosphide MPR_2 ermöglicht in universeller Weise eine Umsetzung mit verschiedenen substituierten Alkylisothiocyanaten. Bei hydrolytischer Aufarbeitung der Reaktionsgemische erhält man N-Alkyl-thiocarbamoylphosphine $R_2P-C(S)-NHR'$ mit $R = C_6H_5$, C_6H_{11} , C_2H_5 und $R' = CH_3$, C_2H_5 , $CH_2=CH-CH_2$.

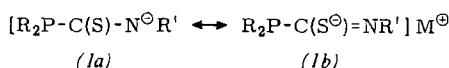
Im Gegensatz zu den N-Aryl-thiocarbamoylphosphinen bilden die N-Alkyl-Derivate bei der Oxydation die P-Oxyde oder mit Schwefel die P-Sulfide $R_2P(S)-C(S)-NHR'$.

Diese Reaktionen lassen einen starken Einfluß der am Stickstoff gebundenen Reste auf die Reaktionsfähigkeit des freien Elektronenpaars des P-Atoms erkennen, während die Reste

[1] A. Schellenberger u. G. Hübner, Chem. Ber. 98, 1938 (1965).

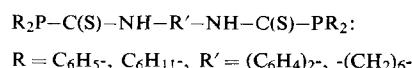
[2] A. Schellenberger u. G. Oehme, Z. physik. Chem. 227, 112 (1964); A. Schellenberger, W. Beer u. G. Oehme, Spectrochim. Acta 21, 1345 (1965).

am Phosphor ohne Einfluß sind. Für die metallierten Thiocarbamoylphosphine – dargestellt aus Thiocarbamoylphosphinen und Phenyllithium oder aus Alkaliphosphid und Isothiocyanat – ist ein mesomeres Anion (1) zu diskutieren.



wie die Umsetzungen mit Methanol entsprechend (1a) zu Thiocarbamoylphosphinen und mit Äthyljodid gemäß (1b) zu S-Äthyl-isothiocarbamoylphosphinen beweisen.

Diisothiocyanate liefern mit sek. Phosphinen Thiocarbamoylphosphine der allgemeinen Formel



Im Gegensatz zum Methylisothiocyanat reagieren Aryliso-thiocyanate mit prim. aliphatischen und cycloaliphatischen Phosphinen – nicht Phenylphosphin – zu Bis-(thiocarba-moyl)-phosphinen RP-[C(S)=NHR']₂ oder Thiocarbamoyl-phosphinen RHP-C(S)=NHR'. Erstere entstehen außerdem nach der Umsetzung mit Dilithium-phosphid, Li₂PR, bei hydrolytischer Aufarbeitung. Während tert. Phosphine mit Arylisothiocyanaten Additionsverbindungen bilden, wird eine entsprechende Reaktion bei den Biphosphinen R₂P-FR₂ nicht beobachtet. Erst bei Anwesenheit von Äthanol reagieren letztere zu den N-Aryl-thiocarbamoylphosphinen.

Darstellung und Reaktionen optisch aktiver Aminosilane

K.-D. Kaufmann und K. Rühlmann, Berlin

Aus optisch aktivem α -Naphthylphenylmethylchlorsilan wurden optisch aktive Aminosilane $R_3Si^*NR^1R^2$ dargestellt ($R_3Si^* = \alpha$ -Naphthylphenylmethylsilyl-; R^1 und $R^2 = H$, Alkyl oder Aryl) [1,2]. Die Konfigurationszuordnung auf Grund der Rotationsdispersion [3] ergab für die aus $(-)-R_3Si^*Cl$ dargestellten Aminosilane die $(-)-R_3Si^*H$ -Konfiguration [4].

Daraus folgt, daß bei Halogensilanen auch nucleophile Substitutionsreaktionen mit Aminen unter Umkehrung der Konfiguration am Silicium nach einem S_N2 -Mechanismus verlaufen. Die Hydrolyse und Alkoholyse der Aminosilane verläuft in polaren und unpolaren Lösungsmitteln ebenfalls unter Umkehrung der Konfiguration. Bei der Umsetzung von Aminosilanen mit Säurehalogeniden zu Halogensilanen und den entsprechenden Säureamiden findet man eine Umkehrung der Konfiguration, wenn die sterische Abschirmung des Aminosilanstickstoffs gering ist. So betragen die stereochemischen Ausbeuten der unter Inversion verlaufenden Umsetzungen des $R_3Si^*NHCH_3$ mit p-Nitrobenzoylchlorid 98 %, und mit Phosphortrichlorid 83 %. Mit zunehmender Größe der Substituenten am Stickstoff beobachtet man die Konkurrenz einer unter Konfigurationserhaltung ablaufenden Reaktion. So liegt die stereochemische Ausbeute der noch unter Inversion verlaufenden Umsetzung von $R_3Si^*NH-C_6H_{11-}$ ($C_6H_{11-} = Cyclohexyl$) mit p-Nitrobenzoylchlorid zu R_3Si^*Cl nur noch bei 63 %, und $R_3Si^*N(C_2H_5)_2$ reagiert mit

[1] L. H. Sommer, J. D. Citron u. C. L. Frye, J. Amer. chem. Soc. 86, 5684 (1964).

[2] K. Rühlmann, K.-D. Kaufmann u. U. Mann, Z. Chem. 5, 107 (1965).

[3] K.-D. Kaufmann, U. Mann u. K. Rühlmann, Z. Chem. 5, 188 (1965).

[4] Vgl. L. H. Sommer, C. L. Frye, G. A. Parker u. K. W. Michael, J. Amer. chem. Soc. 86, 3271 (1964).

PCl_3 bereits mit einer stereochemischen Ausbeute von 61 % unter Konfigurationserhaltung. Ähnliche Verhältnisse wurden bei der Umsetzung von Aminosilanen mit HCl in unpolaren Lösungsmitteln beobachtet [1].

Die Reaktionen von Aminosilanen mit LiAlH₄ zu R₃Si*H [1] und mit fester KOH zu R₃Si*OK verlaufen überwiegend unter Konfigurationserhaltung.

Nach diesen Ergebnissen hat man bei den Reaktionen der Aminosilane mit Konfigurationsumkehrung zu rechnen, wenn die Entkoppelung der d_{π} - p_{π} -Bindung zwischen Silicium und Stickstoff durch Protonen oder Lewissäuren erfolgen kann, jedoch mit Konfigurationserhaltung, wenn diese Entkopplung nur innerhalb eines cyclischen Übergangszustandes möglich ist.

Zur Kenntnis von N-(Jodphenyl)-pyridiniumsalzen

B. Lipke, Berlin

Zum Studium von Oxydationsreaktionen wurden u. a. die drei isomeren N-(Jodphenyl)-pyridiniumsalze nach der Methode von *W. König* aus Bromcyan, Pyridin und den entsprechenden Jodanilinen hergestellt und in Verbindungen mit höherwertigem Jod übergeführt.

Die drei isomeren N-(Dichlorojodphenyl)-pyridiniumsalze konnten durch Chlorierung der N-(Jodphenyl)-pyridiniumsalze dargestellt werden. Ihre Umsetzung zu Jodosoverbindungen gelang nicht. Mit den N-(4-Jodylphenyl)-pyridiniumsalzen, die aus N-(4-Jodphenyl)-pyridiniumsalzen durch Reaktion mit Peroxydischwefelsäure gewonnen wurden, konnten im wäßrigem Aceton zwischen 20 und 50 °C Hydrochinon zu Chinon, Anilin zu Azobenzol und Äthanol zu Acetaldehyd oxydiert werden.

Weiterhin konnten Chloradditionsverbindungen aus N-(4-Bromphenyl)- und N-(4-Chlorphenyl)-pyridinium-chloriden durch Einwirkung von Chlor bei 0°C gewonnen werden.

Bindungsverhältnisse und Elektronenverteilung im J₃-Ion nach einem dreidimensionalen FE-Modell

Hans Müller, Jena

Mit Hilfe des früher vorgeschlagenen [1] und hier benutzten dreidimensionalen FE-Modells (Modell der freien Elektronen) kann man auf Grund der simultanen Behandlung von σ - und π -Elektronen Bindungsenergien berechnen. Mit Rücksicht auf die Symmetriegruppe $D_{\infty h}$ des linear-symmetrischen J_2 werden die 22 Valenzelektronen des Moleküls in einem zylinderförmigen Potentialtopf als „kräftefreies Elektronengas“ behandelt. Die Schrödinger-Gleichung liefert eine geschlossene Eigenwertformel und leicht überschaubare Eigenfunktionen ψ_{10n} .

J_3^- ist ein besonders interessantes Dreizentrensystem, da sowohl J_2 als auch J^- , aus denen man sich J_3^- aufgebaut denken kann, komplett Oktette besitzen, so daß man gewöhnlich die in J_3^- zusätzlich auftretende covalente Bindung im Bilde der Hybridisierung beschreibt, obwohl die Promotion ... $(5d)^5 \rightarrow ... (5d)^4(6s) 156$ kcal/Mol erfordert, während die Bindungsenergie des J_2 nur 35,6 kcal/Mol beträgt. Im FE-Modell besteht hingegen die Möglichkeit, die Bindungsverhältnisse im J_3^- ohne Verwendung höherer Orbitale, also unter Umgehung dieser energetischen Schwierigkeit, zu beschreiben.

Bereits 1951 hatte *Pimentel* [2] mit einer MO-Rechnung die Einbeziehung höherer Zustände umgangen, allerdings nur 4 Elektronen berücksichtigt und unter der Voraussetzung, daß sich alle 18 anderen Valenzelektronen in nichtbindenden Zuständen befinden, nur ein unbefriedigendes qualitatives Ergebnis erhalten.

[1] H. Müller u. H. Dunken, Theoret. chim. Acta 3, 97 (1965).

[2] G. C. Pimentel, J. chem. Physics 19, 446 (1951).