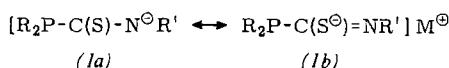
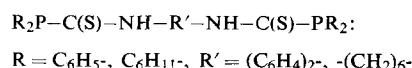


am Phosphor ohne Einfluß sind. Für die metallierten Thiocarbamoylphosphine – dargestellt aus Thiocarbamoylphosphinen und Phenyllithium oder aus Alkaliphosphid und Isothiocyanat – ist ein mesomeres Anion (1) zu diskutieren.



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 $\text{RP}(-\text{C}(\text{S})-\text{NHR}')_2$ oder Thiocarbamoyl-phosphinen $\text{RHP}-\text{C}(\text{S})-\text{NHR}'$. Erstere entstehen außerdem nach der Umsetzung mit Dilithium-phosphid, Li_2PR , bei hydrolytischer Aufarbeitung. Während tert. Phosphine mit Arylisothiocyanaten Additionsverbindungen bilden, wird eine entsprechende Reaktion bei den Biphosphinen $\text{R}_2\text{P}-\text{FR}_2$ 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 ... $(5d)^3 \rightarrow ... (5d)^4(6s) 156 \text{ kcal/Mol}$ erfordert, während die Bindungsenergie des J_2 nur $35,6 \text{ kcal/Mol}$ 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).