

schichten verbunden ist, kann annähernd berechnet werden. Ihre Größenordnung beträgt 1 kcal/Mol und hängt von der Dotierung ab.

Oberflächenstrukturen können an Hand der Beugung von langsamen Elektronen aufgedeckt werden. Auch Adsorptionsmethoden können Auskunft über Oberflächenstrukturen geben. Zum Beispiel fand *Boonstra*, daß bei Zimmertemperatur auf der Oberfläche eines gepulverten Ge-Kristalls je ein HCl- oder HBr-Molekül pro 2 Ge-Atome adsorbiert wird. Von H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>Se oder H<sub>2</sub>O kommt 1 Molekül auf 4 Ge-Atome und von NH<sub>3</sub> oder PH<sub>3</sub> 1 Molekül auf 6 Ge-Atome. Die adsorbierten Moleküle reagieren oberhalb 100 °C ziemlich rasch mit den Ge-Atomen.

89

## Neue Untersuchungen über die Isomerisierung von Thionophosphaten

H. Teichmann, Berlin

Trialkylthionophosphate wandeln sich bei langstündigem Erhitzen auf 130 °C und höher über die isomeren Trialkylthiolphosphate in Gemische von schwefelfreien Trialkylphosphaten, Estern kondensierter Phosphorsäuren, deren Sulfoniumsalzen und Dialkylsulfiden um.

Die erste Phase, die autokatalytische Isomerisierung der Thionophosphate, ist eine intermolekulare O → S-Transalkylierung. Aus einer äquimolaren Mischung von Trimethyl- und Triäthylthionophosphat entstehen gleichzeitig mit den beiden Isomeren (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO(SCH<sub>3</sub>) und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PO(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) auch die gemischten Thioester (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) und (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PO(SCH<sub>3</sub>); Ligandenaustausch am Phosphoratom der Thiolphosphate erfolgt unter den angewendeten Bedingungen nicht. Trimethyl- und Triäthylthionophosphat nehmen, wie gaschromatographische Analysen zeigen, bei 130 °C bis zu ca. 70 Std. etwa gleich schnell ab; das Verhältnis der gebildeten Thiolphosphate beträgt in diesem Zeitraum konstant etwa 1 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PO(SCH<sub>3</sub>):0,5 (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO(SCH<sub>3</sub>):0,25 (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>):0,25 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PO(SC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>). Daraus folgt, daß an der Alkylierung des Thionoschwefels von Anfang an Thiolphosphate beteiligt sind, und zwar – entsprechend ihrem höheren Alkylierungspotential – vorzugsweise die methoxy-haltigen.

Methyldiphenylthionophosphat ist im Gegensatz zu Trimethylthionophosphat bei 130 °C praktisch stabil, obwohl es ein wesentlich stärkeres Methylierungsreagens ist. Ursache dieser Stabilität ist das Fehlen alkylierender Eigenschaften im isomeren (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>PO(SCH<sub>3</sub>); Zusatz von (CH<sub>3</sub>O)<sub>2</sub>PO(SCH<sub>3</sub>) löst bei Methyldiphenylthionophosphat ebenso wie bei Trimethylthionophosphat eine schnelle Abnahme des Gehaltes an Thionoschwefel aus.

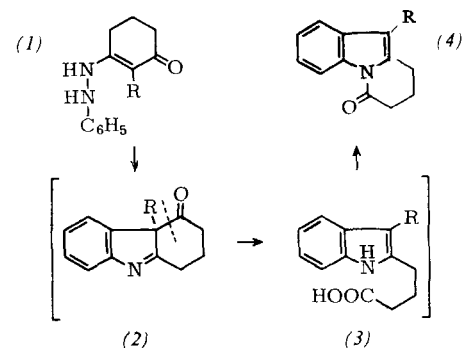
Die gewöhnlich als „Isomerisierung“ beschriebene thermische Umwandlung von Trialkylthionophosphaten in ihre (thermisch noch weniger stabilen) Thiol-Isomeren ist als Spezialfall der Pitschmuka-Reaktion, d. h. der Reaktion von Thionophosphaten mit Alkylierungsmitteln über Quasiphosphonium-Zwischenstufen zu Thiolphosphaten, zu interpretieren.

90

## Neue Umlagerungen in der Indol-Reihe

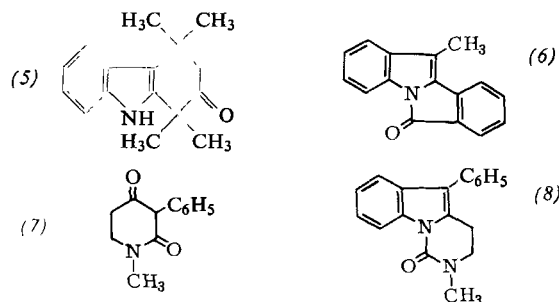
H.-J. Teuber, Frankfurt

Monophenylhydrazone von Cyclohexan-1,3-dionen, die in 2-Stellung alkyliert sind (1) und nach der Bredtschen Regel keine Pyrazole bilden können, reagieren bei der Fischer-Synthese über 4-Oxo-tetrahydro-carbazolenine (2) und 3-Alkylindol-2-buttersäuren (3) zu 3-Alkylindol-2-buttersäure-lactamen (4); diese können zu (3) hydrolysiert werden (*E. Worbs, D. Cornelius*). 2,5,5-Trimethyl-dihydroresorcin reagiert analog, 2,2,5,5-Tetramethyl-dihydroresorcin ergibt hingegen (5).

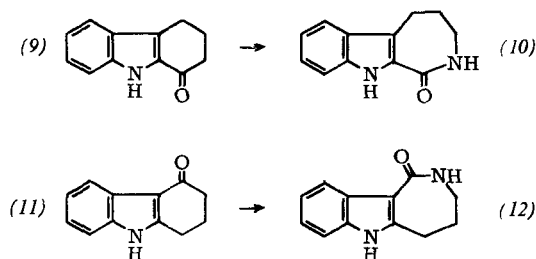


R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Allyl, 2-Cyanäthyl, Benzyl

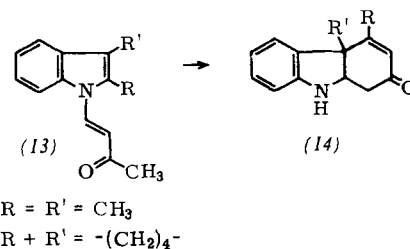
2-Methylindan-1,3-dion setzt sich zu (6) um. Das β-Keto-lactam (7) ergibt (8).



1-, 2-, 3- und 4-Oxo-tetrahydrocarbazole [1] liefern bei der Beckmannschen oder Schmidtschen Umlagerung cyclische Lactame vom Azepinoindol-Typ [z. B. (9) → (10) und (11) → (12)] (*U. Wölcke*).



In 2,3-Stellung disubstituierte 1-(3-Oxo-2-butenyl)-indole (13) [2] werden von methanolischer Salzsäure unter Öffnung des Indolrings zu (14) umgelagert (*U. Reinehr, D. Cornelius*).



[1] Vgl. *H.-J. Teuber u. D. Cornelius*, Liebigs Ann. Chem. 671, 127 (1964).

[2] *H.-J. Teuber, D. Cornelius u. H. Pfaff*, Chem. Ber. 96, 2617 (1963).

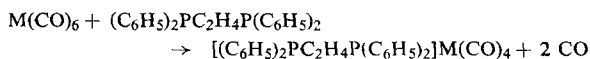
91

## Zum Mechanismus der Umsetzungen von Metallhexacarbonylen mit n- und π-Donatoren

H. Werner und R. Prinz, München

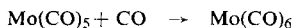
Die Kinetik der Umsetzungen von Metallhexacarbonylen der 6. Nebengruppe mit n-Donatoren wie Aminen oder Phosphinen und π-Donatoren wie Sechsringaromaten oder Oligolefinen wurde spektrophotometrisch untersucht. Die Sub-

stitutionsreaktionen mit n-Donatoren verlaufen nach einem Zweistufen-Dissoziationsmechanismus, wobei im ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt eine CO-Gruppe aus dem Metallhexacarbonyl abgespalten wird und das entstehende Metallpentacarbonyl-Fragment in einem zweiten, schnell verlaufenden Schritt mit dem Donator L die substituierte Verbindung bildet. Bei Verwendung mehrzähliger n-Donatoren (Diphosphine, Diamine oder Triamine) erfolgt die Weitersubstitution ebenfalls schnell, da die gefundenen Geschwindigkeitskonstanten mit denen für Umsetzungen der Metallhexacarbonyle mit einzähligen Liganden sehr gut übereinstimmen. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten erhielten wir für die Reaktion



folgende Aktivierungsparameter: M = Cr:  $E_a = 38,5$  kcal/Mol,  $\Delta S^\ddagger = +17,3$  cal/Mol·Grad; M = Mo:  $E_a = 30,1$  kcal/Mol,  $\Delta S^\ddagger = +1,0$  cal/Mol·Grad; M = W:  $E_a = 36,4$  kcal/Mol,  $\Delta S^\ddagger = +4,0$  cal/Mol·Grad.

Auch die Geschwindigkeit der Reaktionen von Molybdänhexacarbonyl mit  $\pi$ -Donatoren hängt in erster Ordnung von der Konzentration an  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  ab und ist praktisch unabhängig von der Donatorkonzentration. Dies legt wiederum als Primärschritt eine Dissoziation von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  in  $\text{Mo}(\text{CO})_5$  und CO nahe. Auf Grund der geringeren Nucleophilie vor allem der Sechsringaromaten tritt hier jedoch die Rückreaktion



in Konkurrenz zur Substitution



so daß die Geschwindigkeitskonstanten merklich von der Art des aromatischen Substituenten abhängen. Bei  $112 \pm 0,2^\circ\text{C}$  in n-Decan/Cyclohexan wurde z. B. für die Umsetzung von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit Benzol  $k = 1,92 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$  und für die Umsetzung von  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  mit Mesitylen  $k = 2,72 \times 10^{-5} \text{ sec}^{-1}$  gefunden [1].

Die Geschwindigkeit der Umsetzungen von Molybdänhexacarbonyl mit  $\pi$ -Donatoren hängt auch von der Konzentration an  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  ab. Mit zunehmender Verdünnung steigt die Reaktionsgeschwindigkeit, was damit erklärt werden kann, daß in konzentrierteren Lösungen die Rückreaktion, deren Geschwindigkeit sowohl von der Konzentration an  $\text{Mo}(\text{CO})_5$  als auch von der an CO abhängt, an Bedeutung gewinnt. Die Zunahme der Reaktionsgeschwindigkeit bei abnehmender Konzentration spricht gegen eine  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion.

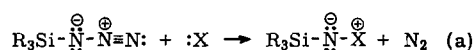
[1] H. Werner u. R. Prinz, J. organometal. Chem. (1965), im Druck.

92

## Zur Chemie der Silylazide

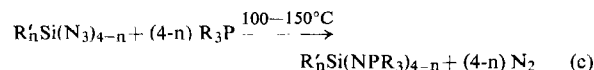
N. Wiberg, K. H. Schmid und Wan-Chul Joo, München

Die im folgenden geschilderten Reaktionen der Silylazide lassen sich unter den Typen (a) und (b) zusammenfassen ( $\text{R} = \text{Methyl, Äthyl, n-Butyl, Phenyl, Dimethylamino, Methoxy}$ ):

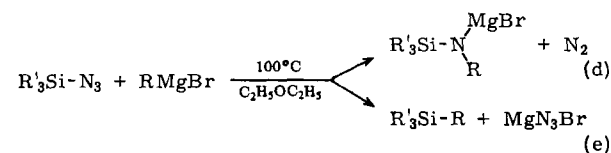


Die Abspaltung von Stickstoff (Reaktionstyp (a)) kann entweder thermisch oberhalb  $300^\circ\text{C}$  (ohne X) oder chemisch mit Trialkylphosphinen ( $\text{X} = \text{R}_3\text{P}$ ) bzw. organischen Anionen in Form ihrer Magnesiumsalze ( $\text{X} = \text{C}_6\text{H}_5^\ominus$ , o-, m- oder

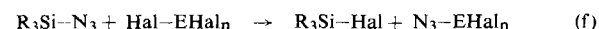
p- $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4^\ominus$ , 2,4,6-( $\text{CH}_3$ ) $_3\text{C}_6\text{H}_2^\ominus$  usw.) erfolgen. Die Thermolyse der Silylazide führt zu harzartigen uneinheitlichen Produkten. Durch Reaktion mit Phosphinen lassen sich gemäß Gl. (c) N-Silyl-phosphazene gewinnen. Die Umsetzung



der sehr hydrolyseempfindlichen Silylazide mit Grignard-Verbindungen in Diäthyläther verläuft doppelgeleisig zu Diätheraten hydrolyseempfindlicher N-Silyl-N-organyl-magnesiumamidbromide (d) sowie zu Tetraalkylsilanen (e).



Die Teilreaktion (d) gibt ein Beispiel für den Reaktionstyp (b), die Substitution der Azidgruppe. Die Substitution verläuft rasch und quantitativ mit organischen Anionen als Lewis-Basen, wenn man diese in Form ihrer Lithiumsalze einsetzt ( $\text{YZ} = \text{RLi}$ ), mit Brönsted-Säuren ( $\text{YZ} = \text{YH}$ ), oder gemäß Gl. (f) mit Lewis-Säuren ( $\text{YZ} = \text{Hal-EHal}_n$ , E = Ele-



ment). Durch Reaktion (f) konnten u. a. die folgenden, über Azidgruppen verbrückten, sehr explosiven Elementhalogenazide dargestellt werden:  $(\text{SbHal}_4\text{N}_3)_2$  ( $\text{Hal} = \text{F, Cl}$ ) [1];  $(\text{TiHal}_2(\text{N}_3)_2)_n$  ( $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$ );  $(\text{BHal}_2\text{N}_3)_3$  ( $\text{Hal} = \text{Cl, Br}$ ) [2];  $\text{SnCl}_n(\text{N}_3)_{4-n}$  ( $n = 2, 3$ ) und  $\text{AlCl}_n(\text{N}_3)_{3-n}$  ( $n = 0, 1, 2$ ).

[1] N. Wiberg u. K. H. Schmid, Angew. Chem. 76, 380 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 444 (1964).

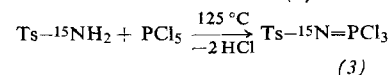
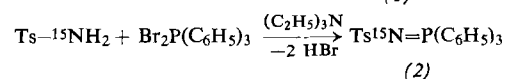
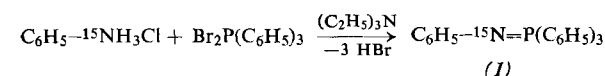
[2] P. I. Paetzold, M. Gayoso u. K. Dehnicke, Chem. Ber. 98, 1173 (1965).

93

## Infrarotspektren $^{15}\text{N}$ -substituierter Phosphinimine

W. Wiegräbe und H. Bock, München

Im Rahmen unserer Untersuchungen an der  $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung [1] war es nötig, die  $\text{P}=\text{N}$ -Valenzfrequenz, über deren Lage es widersprüchliche Angaben gibt, eindeutig zuzuordnen. Dazu synthetisierten wir die  $^{15}\text{N}$ -substituierten Phosphinimine (1)–(3) auf folgendem Wege:



Die von 5000 bis  $400 \text{ cm}^{-1}$  vermessenen Spektren konnten vollständig zugeordnet werden und zeigten  $\text{P}=\text{N}$ -Valenzschwingungsbanden bei 1344 (1), 1147 (2) und  $1199 \text{ cm}^{-1}$  (3), leicht identifizierbar an Isotopenverschiebungen von 15 bis  $20 \text{ cm}^{-1}$ . Die  $\text{S}-\text{N}$ -Valenzschwingungsfrequenz findet sich, mit  $\Delta\nu = 4-6 \text{ cm}^{-1}$ , bei 784 (2) und  $762 \text{ cm}^{-1}$  (3) gegenüber  $902 \text{ cm}^{-1}$  im ebenfalls untersuchten Tosylamid. Die  $\text{P}=\text{N}$ -Doppelbindung wird verstärkt durch Substituenten mit (–I)-Effekt am Phosphor und mit (–M)-Effekt am Stickstoff.

[1] H. Bock u. W. Wiegräbe, Angew. Chem. 74, 327 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 265 (1962); Angew. Chem. 75, 789 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 484 (1963).