

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.

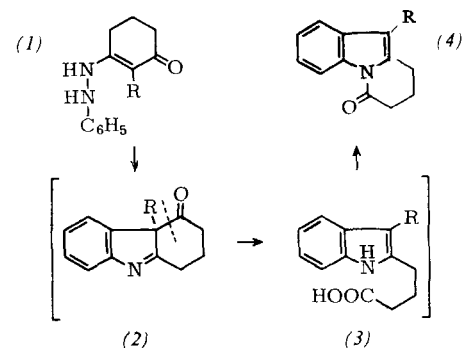
Die gewöhnlich als „Isomerisierung“ beschriebene thermische Umwandlung von Trialkylthionophosphaten in ihre (thermisch noch weniger stabilen) Thiol-Isomeren ist als Spezialfall der Pitschmuka-Reaktion, d. h. der Reaktion von Thionophosphaten mit Alkylierungsmitteln über Quasiphosphonium-Zwischenstufen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

90

## Neue Umlagerungen in der Indol-Reihe

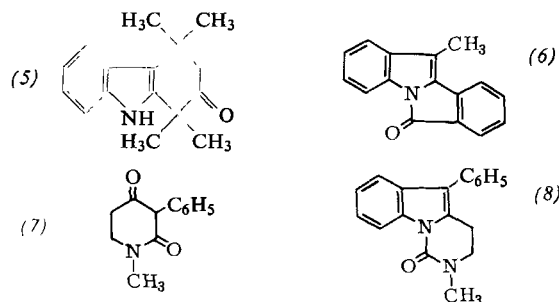
H.-J. Teuber, Frankfurt

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).

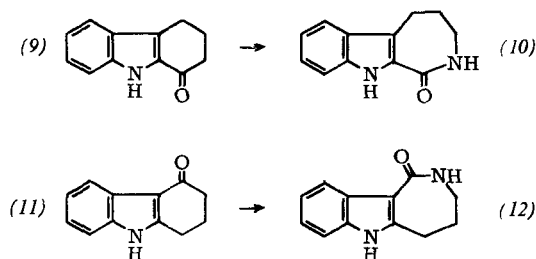


R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, Allyl, 2-Cyanäthyl, Benzyl

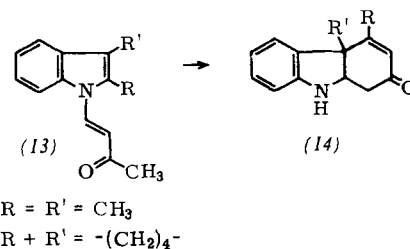
2-Methylindan-1,3-dion setzt sich zu (6) um. Das β-Keto-lactam (7) ergibt (8).



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-