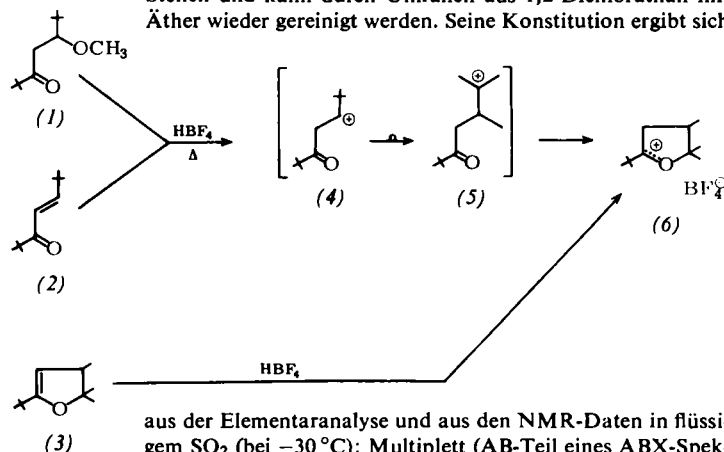


Tri-tert.-butyl-phosphorin (8)^[2] entsteht in 37% Ausbeute aus (6) mit $P(CH_2OH)_3$, Fp = 88 °C; NMR: Dublett $\delta = -7,77$ ppm (2 H), $J_{P-CH} = 6$ Hz, Dublett $\delta = -1,46$ ppm (18 H), $J_{P-CH} = 2$ Hz; Singulett $\delta = -1,37$ ppm (9 H). (8) wird durch Umkristallisieren aus Methanol/Wasser rein erhalten.

Mit H_2O_2 in Äthanol^[3] entsteht aus (8) in 30% Ausbeute 3,5-Di-tert.-butyl-furan-2-yl-tert.-butyl-keton (9), das auch aus (6) mit Hydroxylammoniumchlorid erhalten werden kann.

Arbeitsvorschrift:

86 g (2) (1 mol) und 100 g (1) (1 mol) werden 4 Std. in 540 g 10-proz. $NaOCH_3$ -Lösung (1 mol $NaOCH_3$) gekocht, wobei (3) und (4) bei einer Gesamtausbeute von $\approx 67\%$ in etwa gleichem Verhältnis entstehen. Zu 18,2 g der Mischung und



10 g (1) (0,1 mol) gibt man 20 g einer 30-proz. Natriumamid-Suspension in Benzol (0,15 mol $NaNH_2$). (5) vom Fp = 53 °C entsteht in 85-proz. Ausbeute und wird nach Kochen mit der gleichmolaren Menge Triphenylcarbonium-tetrafluoroborat in Eisessig mit Äther versetzt, wobei (6) in 75% Ausbeute auskristallisiert. Es wird aus Äthylenchlorid/Äther umkristallisiert: Fp = 216 °C, NMR: $\delta = -7,82$ ppm (2 H), $\delta = -1,46$ ppm (9 H), $\delta = -1,53$ ppm (18 H).

Unabhängig von uns erhielt W. Rundel (Tübingen) auf einem anderen Wege 2,4,6-Tri-tert.-butyl-pyrylium-perchlorat^[4].

Eingegangen am 2. Januar und 22. April 1968 [Z 727a]

[*] Prof. Dr. K. Dimroth und Dipl.-Chem. W. Mach
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstr. 7

[1] K. Dimroth u. W. Mach, Angew. Chem. 80, 490 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7 (1968), im Druck.

[2] G. Märkel, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966); K. Dimroth, N. Greif, W. Städe u. F. W. Steuber, Angew. Chem. 79, 725 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 711 (1967).

[3] A. T. Balaban u. C. D. Nenitzescu, Chem. Ber. 93, 599 (1960).

[4] W. Rundel, persönliche Mitteilung.

Stabile cyclische Carboxoniumsalze

Von K. Dimroth und W. Mach^[*]

Während Carboniumsalze mit zwei α -ständigen ätherischen Sauerstoffatomen als stabile Carboxonium-Salze in Substanz bekannt sind^[1], konnten cyclische Carboxoniumsalze mit nur einem α -ständigen Äthersauerstoff bisher nur indirekt durch NMR-Messungen bei tiefer Temperatur^[2] oder kinetisch nachgewiesen werden.

Uns gelang jetzt die Isolierung des stabilen Carboxoniumsalzes (6), dessen Beständigkeit auf der Bildung des heterocyclischen Fünfringes beruhen dürfte. Für eine Synthese sind drei Wege gefunden worden: a) Abspaltung von Methylat

aus 5-Methoxy-2,2,6,6-tetramethyl-3-heptanon (1)^[3], b) Addition eines Protons an 2,2,6,6-Tetramethyl-3-hepten-5-on (2)^[3], c) Addition eines Protons an 2-tert.-Butyl-4,5,5-trimethyl-4,5-dihydrofuran (3).

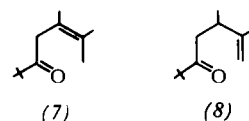
Die Bildung von (6) tritt bei a) und b) durch 45 min Kochen mit 50-proz. wasserfreier HBf_4 in 1,2-Dichloräthan ein, wobei zunächst das Carboniumion (4) auftreten dürfte, das durch Methylwanderung in (5) und von da in (6) übergeht. (6) isoliert man durch Ausfällen mit Äther. Die Ausbeute beträgt 75%.

Bei c) erfolgt die Bildung des cyclischen Carboxoniumsalzes (6) quantitativ unmittelbar bei Zugabe von ätherischem HBf_4 in der Kälte.

Das neue Carboxoniumsalz (6) schmilzt bei 190 °C unter Zersetzung (im zugeschmolzenen Röhrchen). Es ist nicht hygroskopisch, verfärbt sich aber nach einigen Tagen beim Stehen und kann durch Umfällen aus 1,2-Dichloräthan mit Äther wieder gereinigt werden. Seine Konstitution ergibt sich

aus der Elementaranalyse und aus den NMR-Daten in flüssigem SO_2 (bei -30 °C): Multiplett (AB-Teil eines ABX-Spektrums) bei $\delta = -3,27$ ppm (2 H); Multiplett bei $\delta = -2,25$ ppm (1 H); Singulett bei $\delta = -1,32$ ppm (3 H), $\delta = -1,08$ ppm (3 H), $\delta = -0,90$ ppm (9 H); Dublett bei $\delta = -0,62$ ppm [$J = 7$ Hz, (3 H)].

Gibt man zu einer Lösung von (6) in tert.-Butanol Kalium-tert.-butylat oder Natriummethylat, so entsteht bei Raumtemperatur praktisch nur (3), beim Erwärmen ein Gemisch aus (3), (7) und (8), das gaschromatographisch in die Komponenten (etwa im Verhältnis 9:2:3) zerlegt werden konnte.



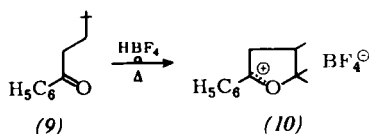
Die Konstitutionen dieser Verbindungen ergeben sich aus den CH-Analysen, den Massenspektren und den NMR-Spektren mit folgenden Daten:

(3): Dublett bei $\delta = -4,27$ ppm [$J_1 = 3$ Hz, (1 H)]; Oktett bei $\delta = -2,54$ ppm [$J_1 = 3$ Hz, $J_2 = 7$ Hz, (1 H)]; Singulett bei $\delta = -1,24$ ppm (3 H), $\delta = -1,03$ ppm (9 H), $\delta = -1,15$ ppm (3 H); Dublett bei $\delta = -0,88$ ppm [$J_2 = 7$ Hz, (3 H)].

(7): Singulett bei $\delta = -3,15$ ppm (2 H), $\delta = -1,68$ ppm (3 H), $\delta = -1,56$ ppm (6 H), $\delta = -1,13$ ppm (9 H).

(8): Multipletts bei $\delta = -4,65$ ppm (2 H), $\delta = -2,46$ ppm (3 H), $\delta = -1,70$ ppm (3 H); Singulett bei $\delta = -1,10$ ppm (9 H); Dublett bei $\delta = -0,95$ ppm [$J = 7$ Hz, (3 H)].

Auf dem gleichen Weg wie unter a) und b) beschrieben, läßt sich das Keton (9)^[4] in das phenylsubstituierte Tetrafluoroborat (10) überführen. Die gelben, bei 123 °C schmelzenden Kristalle sind bei Zimmertemperatur beständig. Ihre Lösung in Methylenchlorid, Trifluoressigsäure oder SO_2 besitzt eine intensiv blaue Fluoreszenz. Die Konstitution von (10) ist durch Elementaranalyse sowie durch das NMR-Spektrum gesichert. NMR (in Trifluoressigsäure): Multiplett bei $\delta = -8,1$ bis $-7,15$ ppm (5 H); Multiplett (AB-Teil eines ABX-



Spektrums) bei $\delta = -3,75$ ppm (2 H); Multipl. bei $\delta = -2,50$ ppm (1 H); Singulett bei $\delta = -1,52$ ppm (3 H); Singulett bei $\delta = -1,29$ ppm (3 H); Dublett bei $\delta = -0,90$ ppm

[*] Prof. Dr. K. Dimroth und Dipl.-Chem. W. Mach
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstr. 7

[J = 7 Hz, (3 H)]. UV-Spektrum (in Methanol): $\lambda_{\text{max}} = 390$ nm; $\epsilon = 735$.

Eingegangen am 2. Januar und 4. März 1968 [Z 727b]

[1] H. Meerwein in *Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie*, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1965, Bd. VI/3 S. 299, 329; K. Dimroth u. P. Heinrich, *Angew. Chem.* 78, 714 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 676 (1966).

[2] S. Oae, *J. Amer. chem. Soc.* 78, 4030 (1956); H. R. Ward u. P. D. Sherman jr., *ibid.* 89, 4222 (1967).

[3] K. Dimroth u. W. Mach, *Angew. Chem.* 80, 489 (1968); *Angew. Chem. internat. Edit.* 7 (1968), im Druck.

[4] W. Michel, Dissertation, Universität Marburg, 1961.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Valence and Reactivity — ein internationales Symposium der Chemical Society (London) über d-Orbitaleffekte, 9. – 11. Januar 1968 in Oxford

Die Beteiligung „äußerer“ d-Orbitale (nd) in Bindungen der Nichtmetallelemente mit Hauptquantenzahlen $n \geq 3$ ist ein zentrales Problem der anorganischen Chemie^[1]. Seine Lösung würde wie im Fall der weitgehend geklärten Beteiligung „innerer“ d-Orbitale ((n-1)d) in Übergangsmetall-Komplexen zahlreiche neue Aspekte der Chemie, der Spektroskopie und der quantenchemischen Beschreibung von Nichtmetallverbindungen eröffnen.

In einer allgemeinen Einführung formulierte C. A. Coulson (Oxford) zunächst die wesentlichen Fragen: Was ist über die Energie und Größe von d-Orbitalen in isolierten Atomen bekannt? Können die „diffusen“ d-Orbitale in Verbindungen durch elektronegative Liganden kontrahiert werden, und wie wirkt sich eine solche Kontraktion auf eine Überlappung mit σ - und π -Orbitalen aus? Aus welchen Meßdaten lassen sich schlüssige Auskünfte über d-Orbitaleffekte erhalten? Führt die Beteiligung von d-Orbitalen in π -Systemen zu einer Konjugationsbarriere am d-Orbitalzentrum? Werden Übergangszustände durch d-Orbitalanteile stabilisiert? In 30 Einzelvorträgen wurden hierzu die Ergebnisse theoretischer und experimenteller Untersuchungen mitgeteilt^[2].

D. W. J. Cruickshank (Glasgow) gab einen Überblick über die in den letzten Jahren durchgeführten SCF-Rechnungen für die angeregten Konfigurationen freier Atome und Ionen. Die Resultate zeigen, daß bei optimaler Spinausrichtung (z.B. $7F$ für S (sp^3d^2)) die Radialanteile der d-Atomorbitale auf eine Größe zusammenschrumpfen, wie sie für eine Bindungsbeteiligung erforderlich wäre. Die Energien der „äußerer“ d-Orbitale sind für neutrale Atome X klein und weitgehend unabhängig von der Ordnungszahl; sie werden dagegen wesentlich vom Ionisierungszustand beeinflusst (X : ≈ -2 eV, X^+ : ≈ -8 eV, X^{2+} : ≈ -18 eV). Im Gegensatz dazu sinkt die Energie der „inneren“ d-Orbitale in den Übergangsmetallreihen mit steigender Kernladung ($Sc(d^1s^2)$: ≈ -9 eV; $Zn(d^{10}s^2)$: ≈ -21 eV). Rechnungen, welche die „äußerer“ d-Orbitale über analytische Zweiterm-Slater-Funktionen einbeziehen, führen nach T. Thirunamachandran (London) zum Resultat, daß in d^1 -Konfigurationen wie $P(sp^3d)$ die d-Atomorbitale diffuser sind als in d^2 -Konfigurationen wie $S(sp^3d^2)$.

[1] Vgl. z.B. F. G. A. Stone u. D. Seyferth, *J. inorg. nuclear Chem.* 1, 112 (1955); C. Eaborn: *Organosilicon Compounds*. Butterworth, London 1960; H. H. Jaffe u. M. Orchin: *Theory and Applications of Ultraviolet Spectroscopy*. Wiley, London 1962; R. F. Hudson, *Pure appl. Chem.* 9, 371 (1964); N. L. Paddock, *Quart. Rev. (chem. Soc., London)* 1964, 168; H. Bürger, *Fortschr. chem. Forsch.* 9, 1 (1967); Abstr. 1th Int. Conference on Silicon Chemistry, *Pure appl. Chem.* 13 (1967).

[2] Vgl. Abstr. Int. Symposium „Valence and Reactivity“, The Chemical Society (London), Oxford 1968; sowie die dort zitierte Literatur.

In einer Zusammenfassung über Bindungen in höheren Valenzzuständen, wie sie bei der Überschreitung der „Oktettregel“ auftreten, ging C. Zauli (Bologna) auf die Störung der Valenzorbitale durch das Ligandenfeld, den Energiegewinn bei Molekülbildung und die Energiedifferenzen in angeregten kovalenten und ionischen Zuständen ein. Wegen der meist vergleichbaren Promotionsenergien sind neben 3d- auch 4s- und 4p-Zustände zu berücksichtigen. Die d-Orbitalkontraktion im Ligandenfeld könnte z.B. in Schwefelverbindungen zu einer Bindungsbeteiligung von 3d-Orbitalen führen; die Promotionsenergien könnten durch elektrostatische Wechselwirkungen kompensiert werden. Berechnungen mit einfachen Radialfunktionen $R(r) = Nr^2e^{-ar}$, deren Abstand maximaler Wahrscheinlichkeit $r_{\text{max}} = 3/\alpha$ A.E. beträgt, ergeben nach K. A. R. Mitchell (Vancouver) z.B. für d-Orbitale in SF_6 Exponenten $\alpha \approx 1,2$ – $1,5$, für d-Orbitale in POF_3 $\alpha = 1,3$. In derartigen Verbindungen sind somit d-Orbitalbeteiligungen zu diskutieren. Für Interhalogenverbindungen, Polyhalogenide und Polyhalogen-Kationen genügt dagegen nach E. H. Wiebenga (Groningen) bereits ein σ -HMO-Verfahren ohne d-Orbitaleinschluß um stabile Konfigurationen, Elektronenübergänge, Bindungsabstände und nichtexistente Verbindungen vorauszusagen. Das Verfahren verwendet ausschließlich np-Funktionen und benötigt, da die Ionisierungsenergien, Elektronenaffinitäten und Bindungsabstände bekannt sind, nur die Resonanz-Integrale $\beta_{\mu\nu}$ in Funktion des Abstandes als spektroskopisch zugängliche Parameter. Das qualitative Modell der Elektronenpaar-Abstoßung erweist sich nach R. J. Gillespie (Hamilton) zur Voraussage der Geometrie einfacher Moleküle wie z.B. der Interhalogen- oder Edelgasverbindungen als nützlich.

Moleküleigenschaften, in denen sich d-Orbitalbeteiligungen ausprägen, wurden ausführlich untersucht. Zunächst berichtete H. H. Jaffe (Cincinnati) über d/π^* -Wechselwirkungen in angeregten Zuständen, die wegen der geringeren Energiedifferenzen $E_d - E_{\pi^*}$ besonders ins Gewicht fallen sollten. Als Beispiel wurden die Elektronenspektren von Sulfonen, Sulfoxiden, Sulfonium-Salzen, Alkyljodiden und in *para*-Stellung mit Acceptorgruppen X (X = Halogen, SiR_3 , GeR_3 , SnR_3) substituierten Anisolen angeführt. D. S. Urch (London) wies auf Eigenschaften anorganischer Verbindungen hin, die sich mit starken d/n-Wechselwirkungen zwischen unbesetzten 3d-Orbitalen und freien p-Elektronenpaaren erklären lassen.

Als einfache Modelle für d/π -, d/n - und d/π^* -Wechselwirkungen eignen sich nach H. Bock (München) vor allem R_3Si -substituierte lineare und cyclische, isokonjugierte und heteroatomare π -Elektronensysteme wie Polyene, Aromaten, Aryl-äther, Ketone oder Aldimine. Gegenüber R_3C - und R_3SiCH_2 -substituierten „Standard“-Verbindungen ändern sich die vertikalen Ionisierungsenergien, die CT-Maxima geeigneter Donator-Acceptor-Komplexe, die Halbstufen-Reduktionspotentiale, die ESR-Kopplungskonstanten der Radikalanionen oder die elektronischen Anregungsenergien signifikant; die Energiedifferenzen lassen sich mit unterschiedlicher induk-