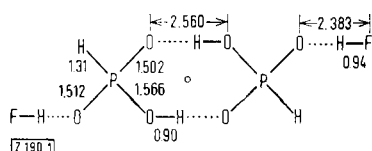


dampft. Nach einigen Tagen extrahiert man den Kristallbrei (manchmal auch nur Sirup) wiederum mit Methanol. Das Verfahren 1 ist vorteilhafter. Die Elementaranalyse (K, P, F) bestätigt die Zusammensetzung von (1); Mol-Gew.: alkalimetrisch 139 (ber. 140).

Die analoge Ammoniumverbindung läßt sich auf gleichen Wegen nicht darstellen; statt der Natriumverbindung erhielten wir so lediglich das bekannte Addukt $\text{NaH}[\text{PHO}_3] \cdot \text{H}_2[\text{PHO}_3]$.

Zur röntgenographischen Aufklärung der Struktur von (1) wurden die dreidimensionalen Intensitätsdaten auf einem automatischen Einkristall-Diffraktometer^[3] mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung im $\Theta : 2\Theta$ -Betrieb gemessen. Es mußten mehrere überlappende Datensätze von laufend erneuerten Kristallen gesammelt werden, da (1), wie erwähnt, feuchtigkeitsempfindlich ist und mit Glas reagiert. Nach der Datenreduktion resultierten 857 beobachtete unabhängige Strukturamplituden, mit denen die Struktur in der üblichen Weise bestimmt und verfeinert wurde ($R = 5.6\%$).



Die Abbildung zeigt schematisch zwei um ein Symmetriezentrum in der Mitte angeordnete äquivalente Formeleinheiten (ohne die Kalium-Ionen). Aus den Wasserstofflagen und den Längen der P—O-Bindungen (zwei Bindungen P—O mit 1.502 und 1.512 Å und eine Bindung P—OH mit 1.566 Å; Standardabweichungen ca. 0.004 Å) geht eindeutig die Formel $\text{HF} \cdot \text{KH}[\text{PHO}_3]$ hervor (Ausschluß von $\text{KF} \cdot \text{H}_2[\text{PHO}_3]$). Äquivalente Wasserstoffbrücken $\text{O}—\text{H} \cdots \text{O}$ verbinden benachbarte $\text{H}[\text{PHO}_3]$ -Ionen zu zentrosymmetrischen Dimeren.

Das interessanteste Merkmal der Struktur ist die unseres Wissens noch nie beschriebene kurze Wasserstoffbrücke $\text{F}—\text{H} \cdots \text{O}$ ($\text{F} \cdots \text{O}$ -Abstand = 2.383 Å).

Eingegangen am 29. Oktober 1969, ergänzt am 10. März 1970 [Z 190]

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Falus
Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Universität
33 Braunschweig, Postfach (TU): 7050
Prof. Dr. D. Mootz und Dr. H. Altenburg
Abteilung für Röntgenstrukturanalyse
Gesellschaft für Molekularbiologische Forschung mbH
3301 Stöckheim über Braunschweig, Mascheroder Weg 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen unterstützt.

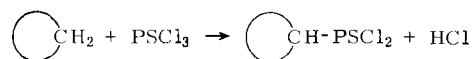
[1] D. Heinz u. M. Röhner, Z. Chem. 9, 113 (1969).
[2] B. Blaser u. K. H. Worms, Z. anorg. allg. Chem. 360, 117 (1968).
[3] AED nach W. Hoppe der Fa. Siemens.

Cycloalkanthiophosphonsäuredichloride durch photochemische Bildung der C—P-Bindung

Von Ulrich Schmidt und Alfred Ecker^[*]

Eine C—P-Verknüpfung durch Lichteinwirkung auf Kohlenwasserstoffe und Phosphorverbindungen ist bisher nur bei der Umsetzung von Phosphorsäure-diester-chlorid, Phosphorsäure-ester-chlorid und Phosphinsäurechlorid mit Cyclohexan gelungen^[1]. Da die die $\text{O}=\text{P}—\text{Cl}$ -Gruppierung enthaltenden Verbindungen unterhalb 220 nm absorbieren, müssen dazu Deuteriumlampen verwendet werden, was schon im mmol-Maßstab wochenlange Reaktionszeiten bedingt.

Wie wir fanden, sind zur photochemischen Substitution $\text{S}=\text{P}—\text{Cl}$ -Derivate besser geeignet; sie absorbieren nämlich bei ca. 260 nm, also im Bereich maximaler Strahlungsintensität der Hg-Niederdrucklampe. Werden damit Mischungen aus cyclischen Kohlenwasserstoffen und Thiophosphorylchlorid belichtet, so entstehen Cycloalkanthiophosphonsäuredichloride. Toluol reagiert an der Methylgruppe.



Aus Cyclohexen und PSCl_3 bilden sich unter Addition Cyclohexanthiophosphonsäuredichlorid und drei isomere Chlorcyclohexanthiophosphonsäuredichloride, die durch Gaschromatographie/Massenspektrometrie nachgewiesen wurden; die Isolierung der Chlorcyclohexanthiophosphonsäuredichloride durch präparative Gaschromatographie war wegen schneller Zerstörung der Säulenfüllung nicht möglich. Bicyclohexenyl fanden wir nicht.

In einem in 2 cm Abstand von einem Kranz aus sieben Hg-Niederdrucklampen (NN 15/44 VK; Quarzlampengesellschaft Hanau; je 6 W Emission 250 nm) umgebenen zylindrischen Quarzgefäß (35 cm hoch, 4.5 cm \varnothing) wurden jeweils ca. 300 ml einer Mischung aus PSCl_3 und Kohlenwasserstoff (Molverhältnis 1 : 5) unter N_2 bestrahlt. Durch kontinuierliches Bürsten der Innenwand des Gefäßes ließen sich Ablagerungen vermeiden. Die Produkte wurden fraktionierend destilliert:

R—P(S)Cl ₂ [a], R =	Bestr.- Dauer (Std.)	Ausbeute (%)	K _p (°C/Torr)	F _p (°C)	n _D
Cyclopentyl	48	22	54/0.2		1.5590 (24 °C)
Cyclohexyl	96 48	44 21 (47 [b])	70/0.6		1.5622 (20 °C)
Cyclooctyl	46	25	105/0.3	42–43	

[a] Die Struktur der Thiophosphonsäuredichloride ergibt sich aus den Massenspektren [z. B. $(\text{CH}_2)_5\text{CHPSCl}_2$: Molekülion bei $m/e \approx 216$ (18 %), $(\text{CH}_2)_5\text{C}^+ 82$ (100)].

[b] Bezogen auf umgesetztes PSCl_3 .

Eingegangen am 13. März 1970 [Z 194]

[*] Prof. Dr. U. Schmidt und A. Ecker
Organisch-Chemisches Institut der Universität
A-1090 Wien, Währinger Straße 38 (Österreich)

[1] Eugen Müller u. H. P. Padeken, Chem. Ber. 100, 521 (1967).

CNDO-Berechnung zum induktiven Effekt der Methylgruppe

Von Herbert Kollmar und Harry O. Smith^[*]

Nach MO-Berechnungen für Kohlenwasserstoffe und Carboniumionen sollen CH_3 -Substituenten die positive Ladung in α -Stellung erhöhen^[1,2]. ^{13}C -NMR-Messungen scheinen dies zu bestätigen^[3]. Das Ergebnis widerspricht der üblichen Annahme eines elektronendrückenden induktiven Effekts der Methylgruppe.

Berechnungen aufgrund der semiempirischen Valenzelektro-nentheorie CNDO (complete neglect of differential overlap^[4]) haben nach dem von uns modifizierten Verfahren^[5] schon verschiedentlich Eigenschaften von Kohlenwasserstoffen und Carboniumionen richtig wiedergegeben^[6]. Wir können damit ebenfalls die energetische Stabilisierung einer positiven Ladung durch α -Methylsubstituenten aufzeigen und insbesondere, daß innerhalb der MO-Theorie es gerade der positivierende Effekt der Methylgruppe auf die α -Stellung ist, der diese Stabilisierung verursacht.

In Tabelle 1 sind die relativen Gesamtbildungsenergien einiger Carboniumionen aufgeführt; die Energiewerte wurden

unter vollständiger Minimierung der Gesamtenergie bezüglich der geometrischen Parameter (Bindungslängen und -winkel) erhalten. Daraus geht die energetische Stabilisierung der Kationen mit zunehmender Methylsubstitution befriedigend hervor. Die positive Ladung am mittleren C-Atom

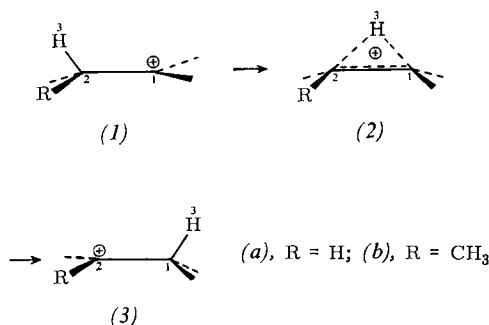
Tabelle 1. Alkylcarboniumionen: Stabilität und Ladungsverteilung.

	Stabilisierung [a]		Überschußladung am α -C-Atom
	exp.	ber.	
$C_2H_5^+$ (1a)		-13	+0.225
(2a)	-2	-3	-0.009
$C_3H_7^+$ (1b)	0	0	+0.190
(3b)	24	25	+0.250
(2b)		19	C-1 -0.049
			C-2 +0.066
$t\text{-}C_4H_9^+$	41	55	+0.273

[a] ΔH der Reaktion: $R^+ + C_3H_8 \rightarrow n\text{-}C_3H_7^+ + RH$ (kcal/mol).

nimmt dabei um ≈ 0.02 Elementarladungen pro Methylgruppe zu. Wie wesentlich die Positivierung der α -Stellung für die energetische Stabilisierung von Carboniumionen ist, soll im folgenden gezeigt werden.

Man betrachte die 2,1-Wasserstoffverschiebung im klassischen Äthylkation (1a), die über das nicht-klassische überbrückte Ion (2a) verläuft. Die Bildung der Dreizentrenbindung in (2a) kann stetig durch Zumischen des leeren p_z -Orbitals an C-1 in (1a) zum Orbital der C-2—H-3-Bindung erreicht werden. Der Übergang sollte daher keine nennenswerte Aktivierungsenergie erfordern. Mit CNDO berechnen wir die Struktur (2a) um etwa 10 kcal/mol stabiler als (1a), wobei (1a) in (2a) ohne Aktivierungsenergie übergeht.



Der gleiche Vorgang am in 2-Stellung methylsubstituierten Äthylkation, dem n-Propylkation (1b), führt zum i-Propylkation (3b). Während des Übergangs nimmt nach unseren Berechnungen die Energie monoton ab: (3b) ist um 25 kcal/mol stabiler als (1b); die nicht-klassische Struktur (2b) ist hier also weniger stabil als das klassische i-Propylkation. Dieser Sachverhalt spiegelt sich darin wieder, daß in (2b), wo ein H-Atom über der Mitte der Bindung C-1—C-2 steht, die beiden C—H-3-Bindungen nicht gleich stark sind:

Das H-Atom wird zu C-1 hinübergezogen. Die Asymmetrie wird durch den Methylsubstituenten an C-2 erzeugt.

Innerhalb des CNDO-Formalismus kann man die Gesamtenergie E eines Moleküls auf Bindungen und Atome aufteilen^[4]:

$$E = \sum_A E_A + \sum_{A>B} E_{AB}$$

Der Term E_{AB} ist ein Maß für die Stärke der chemischen Bindung A—B^[7]. E_{AB} läßt sich weiter aufteilen nach physikalischen Gesichtspunkten. Dabei zeigt sich (Tabelle 2), daß die Bindung 2—3 deshalb schwächer ist als 1—3, weil das positive H-Atom 3 (Ladung +0.205) vom positiveren der beiden C-Atome, 2, stärker abgestoßen wird. Dies äußert sich allerdings weniger in den rein elektrostatischen Anteilen E^S der Bindungen als vielmehr in den Beiträgen der Resonanzenergien (E^R = Einelektronenresonanzenergie; E^K = Energie des Elektronenaustauschs^[7]). Eine genauere Analyse ergibt

Tabelle 2. Energieaufteilung für die Bindungen 1—3 und 2—3 in (2b).

	1—3	2—3
E	-0.303	-0.262
E^R	-0.286	-0.271
E^K	-0.100	-0.082
E^S	+0.082	+0.092

aber, daß auch die Beiträge von E^R und E^K zu den Bindungen 1—3 und 2—3 nur deshalb verschieden sind, weil an C-2 die positive Ladung größer ist als an C-1.

Damit ist der Zusammenhang zwischen der von der Methylgruppe induzierten Ladungsverschiebung und der energetischen Stabilisierung einer positiven Ladung durch einen α -Methylsubstituenten hergestellt: Die CH₃-Gruppe erhöht die positive Ladung in α -Stellung, andererseits ist sie an einem positiven Zentrum besonders fest gebunden.

In den Alkylcarboniumionen geben die Methylgruppen negative Ladung an das leere p-Orbital des zentralen C-Atoms ab (Hyperkonjugation). Dieser Effekt wird überkompensiert durch den Elektronenzug der Methylgruppe aus den σ -Bindungen^[1]. Bei methylsubstituierten π -Systemen steht der Positivierung der α -Stellung eine entsprechende Negativierung der β -Stellung gegenüber. Auf ein π -System wirkt ein Methylsubstituent also polarisierend^[2]. Beispiele hierfür sind Propen^[2], Toluol und auch das Ion (2b) (vgl. Tabelle 1).

Eingegangen am 16. März 1970 [Z 198]

[*] Dr. H. Kollmar

Battelle-Institut e.V.

6 Frankfurt 90, Postfach 900160

cand. chem. H. O. Smith

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung

69 Heidelberg, Jahnstraße 29

[1] R. Hoffmann, J. chem. Physics 40, 2480 (1964); N. S. Isaac, Tetrahedron 25, 3555 (1969).

[2] J. A. Pople u. M. Gordon, J. Amer. chem. Soc. 89, 4235 (1967); M. D. Newton u. W. N. Lipscomb, ibid. 89, 4261 (1967).

[3] G. A. Olah u. A. M. White, J. Amer. chem. Soc. 91, 5802 (1969).

[4] J. A. Pople, D. P. Santry u. G. A. Segal, J. chem. Physics 43, S 129 (1965).

[5] H. Fischer u. H. Kollmar, Theoret. chim. Acta 13, 213 (1969).

[6] H. Kollmar u. H. O. Smith, Chem. Physics Letters 5, 7 (1970), und dort zit. Lit.

[7] H. Fischer u. H. Kollmar, Theoret. chim. Acta 16, 163 (1970).

Silicium-Kohlenstoff-Verbindungen mit Carborund-Gerüst („Carborundane“^[*])

Von Gerhard Fritz, Fritz Diem, Helmut Köhler, Dieter Kummer und Heinz Scheer^[*]

Die Pyrolyse des Tetramethylsilans sowie der Methylchlorosilane ergibt bevorzugt Produkte mit —Si—C—Si—Gerüsten („Carbosilane“); der Aufbau der destillier- und der sublimierbaren derartigen Verbindungen ist schon weitgehend bekannt^[1]. Aus Si(CH₃)₄ entsteht so (1a), aus (CH₃)₃SiCl bilden sich Derivate (1b)—(1e); durch Umsetzung von (1b) mit LiAlH₄ erhält man (1f)^[2].

Aus den viskosen Produkten der Si(CH₃)₄-Pyrolyse in der Gasphase bei 700 °C isolierten wir nun säulenchromatographisch (Al₂O₃; Pentan) die darin in geringer Konzentration vorhandenen Verbindungen (2), (3) und (4), deren Struktur aufgrund ihrer ¹H-NMR- und Massenspektren aufgeklärt werden konnte.

Die exakte Massenbestimmung von (2) ergab m/e = 424.121 238 (ber. für Si₇C₁₆H₃₆⁺ 424.120 189). Das Molekül enthält nach dem IR-Spektrum und den chemischen Eigenschaften keine Si—H- und Si—Si-Gruppen, so daß beim vor-