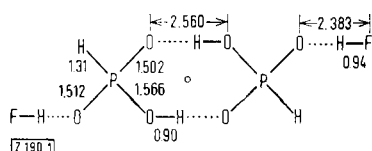


dampft. Nach einigen Tagen extrahiert man den Kristallbrei (manchmal auch nur Sirup) wiederum mit Methanol. Das Verfahren 1 ist vorteilhafter. Die Elementaranalyse (K, P, F) bestätigt die Zusammensetzung von (1); Mol-Gew.: alkalimetrisch 139 (ber. 140).

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.

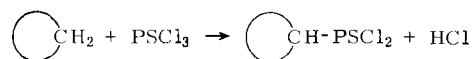
[1] D. Heinz u. M. Röhner, Z. Chem. 9, 113 (1969).
[2] B. Blaser u. K. H. Worms, Z. anorg. allg. Chem. 360, 117 (1968).
[3] AED nach W. Hoppe der Fa. Siemens.

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