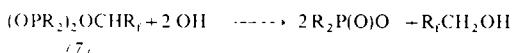


Hexan und selbst in C_6D_6 und Dodecafluorocyclohexan die gleichen Produkte mit ähnlichen Ausbeuten (ca. 25%) entstehen. Zusammensetzung und Struktur der erstmals dargestellten (1-Diarylphosphoryl-1*H*-perfluoralkyl)diarylphosphinate (*7a*) bis (*7e*) ergaben sich durch Elementaranalyse und massen-, 1H -, ^{19}F -, ^{31}P -NMR- sowie IR- und Raman-Spektroskopische Untersuchungen. Während das Kopplungsschema im Hochauflösungs- 1H -NMR-Spektrum charakteristisch für das Proton am asymmetrischen C-Atom (C) ist, weisen die beiden ^{31}P -Signale auf zwei Phosphor-Atome unterschiedlicher chemischer Umgebung hin (Tabelle 1). Im IR-Spektrum erscheint die Bande für $\nu(C-H_{\text{aliph}})$ bei ca. 2925 cm^{-1} (fest/KBr).

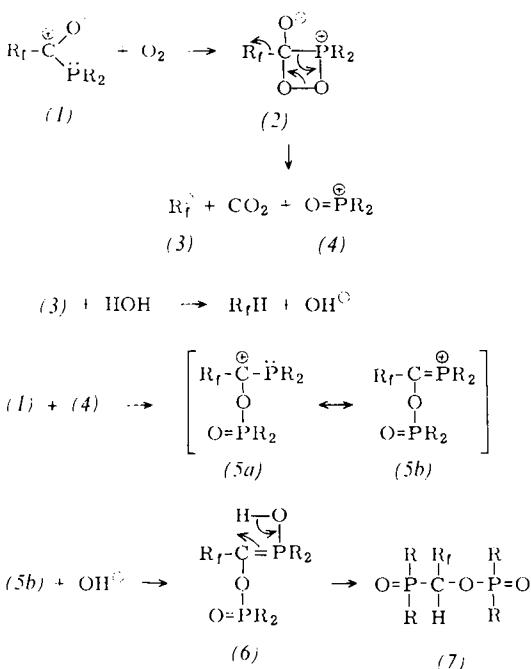
Tabelle 1. Parameter der 1H - und ^{31}P -NMR-Spektren der Verbindungen (*7a*) bis (*7c*) (TMS bzw. H_3PO_4 als Standard).

Verbindung	Kern	Kopplungs-konst. (Hz)	δ (ppm)	gemessen bei (MHz)
(<i>7a</i>) in $[D_6]$ -Aceton	1H	$^2J_{HP} = 12.5$ $^3J_{HP} = 4.7$ $^3J_{HF} = 7.8$	6.128	90
(<i>7a</i>) in $[D_3]$ -Nitro-methan	^{31}P		-23.170 -36.670	30
(<i>7b</i>) in $[D_3]$ -Nitro-methan mit $[D_6]$ -DMSO	1H	$^2J_{HP} = 12$ $^3J_{HP} = 6$ $^3J_{HF} = 12$	6.2	60
(<i>7b</i>) in CH_3CN	^{31}P		-22.7 -35.2	36.43
(<i>7c</i>) in $[D_3]$ -Nitro-methan mit $[D_6]$ -DMSO	1H	$^2J_{HP} = 12$ $^3J_{HP} = 4.5$ $^3J_{HF} = 12$	-6.23	60

Bei der alkalischen Hydrolyse von (*7a*) bis (*7e*) bilden sich die entsprechenden Alkalidiarylphosphinate und fluorisierte Alkohole.



Aufgrund dieser Ergebnisse diskutieren wir für die Bildung der Verbindungen (*7*) folgenden Reaktionsablauf^[4]: Im



ersten Schritt wird O_2 an (*I*) addiert; als Übergangszustand wird der Vierring (*2*) angenommen, der in (*3*), (*4*) und CO_2 zerfällt. Ein ähnlicher Mechanismus wurde für die Oxidation von Alkylenphosphoranen formuliert^[5]. Die Ionen (*3*) und (*4*) kombinieren nicht. Vielmehr nehmen wir an, daß (*4*) ein zweites Molekül der Ausgangsverbindung (*I*) angreift, während sich der R_f^- -Rest (*3*) mit H_2O zu R_fH und OH^- umsetzt. Das OH^- -Ion wird nun offensichtlich an das Kation (*5b*) addiert, unter Bildung von (*6*). Im abschließenden Schritt stabilisiert sich (*6*) zum Ester (*7*). Die stabilen Nebenprodukte CO_2 und $1H$ -Perfluoralkan (R_fH), konnten in allen Fällen einwandfrei identifiziert werden.

Eingegangen am 7. Mai 1971 [Z 441]

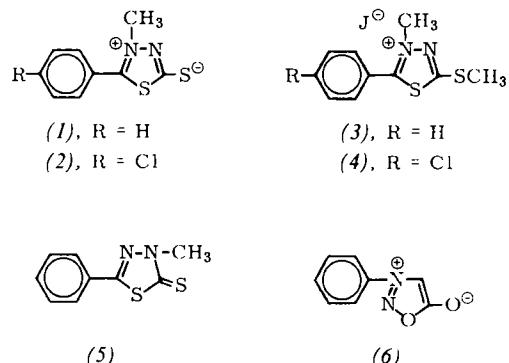
- [1] E. Lindner, H.-D. Ebert u. P. Junkes, Chem. Ber. 103, 1364 (1970).
- [2] E. Lindner, Angew. Chem. 82, 143 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 114 (1970).
- [3] E. Lindner, H.-D. Ebert u. A. Haag, Chem. Ber. 103, 1872 (1970).
- [4] Herrn Prof. H. J. Bestmann danken wir für zahlreiche Diskussionen.
- [5] H. J. Bestmann, H. Häberlein u. O. Kratzer, Angew. Chem. 76, 226 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 226 (1964); H. J. Bestmann u. O. Kratzer, Chem. Ber. 96, 1899 (1963).

Röntgen-Photoelektronenspektroskopie von mesoionischen Verbindungen

Von Manfred Patsch und Peter Thieme^[*]

Die Photoelektronenspektroskopie (ESCA)^[1] ermöglicht die Bestimmung der Bindungsenergien kernnaher Elektronen, die sich als Differenz aus der Anregungsenergie und der kinetischen Energie der emittierten Elektronen ergeben. Die Unschärfe der Anregungsenergie lässt die Methode relativ ungenau werden und setzt erhebliche Ladungsunterschiede in den zu unterscheidenden Atomen voraus. In mesoionischen Heterocyclen findet man solche Ladungsunterschiede, erkennbar an den großen Dipolmomenten dieser Verbindungen. Dipolmomentmessungen bildeten in der Vergangenheit die Grundlage für die Untersuchung der Struktur und Ladungsverteilung mesoionischer Verbindungen^[2]. Wie die folgenden Ergebnisse zeigen, ist die ESCA-Methode geeignet, weitere Informationen zu liefern.

Wir haben die Röntgen-Photoelektronenspektren (ESCA-Spektren)^[3] der in der Literatur als mesoionische Verbindungen bezeichneten 3-Methyl-2-phenyl-1,3,4-thiadiazol-



[*] Dr. M. Patsch und Dr. P. Thieme
Hauptlaboratorium der
Badischen Anilin- und Soda-Fabrik AG
67 Ludwigshafen

5-thione (1)^[4] und (2)^[5], ihrer Methyljodide^[6] (3) und (4) sowie des Phenylsydrons (6)^[7] aufgenommen.

Die Bindungsenergien der Stickstoff-1 s-Elektronen unterscheiden sich in (1) und (2) um etwa 2.3 eV (Abb. 1), in den Methyljodiden (3) und (4) um etwa 1.2 eV (Abb. 2).

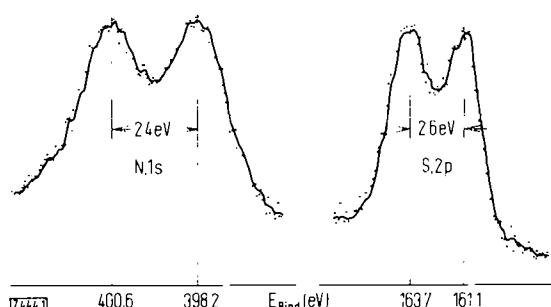


Abb. 1. Röntgen-Photoelektronenspektren von (1).

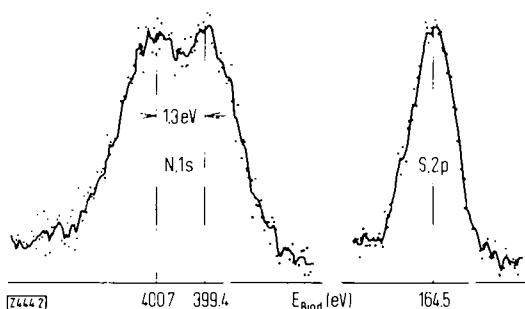


Abb. 2. Röntgen-Photoelektronenspektren von (3).

Für die Schwefel-2 p-Elektronen findet man in (1) und (2) einen Unterschied der Bindungsenergien von etwa 2.5 eV (Abb. 1). In (3) und (4) geben die 2 p-Elektronen der beiden Schwefelatome ein Signal (Abb. 2), d. h., hier sind die Schwefelatome bezüglich ihrer Ladungsdichte äquivalent; ihre Elektronenbindungsenergie entspricht der von Thiäthern.

Tabelle 1. Röntgen-Photoelektronenspektren und Dipolmomente der Verbindungen (1) bis (6) [a].

	N.1s(eV)	ΔE_B (eV)	S.2p(eV)	ΔE_B (eV)	Dipolmoment μ (D)
(1)	398.2; 400.6	2.4	161.1; 163.7	2.6	9.28 ± 0.1
(2)	398.3; 400.5	2.2	160.7; 163.2	2.5	8.13 ± 0.02
(3)	399.4; 400.7	1.3	164.5	0	
(4)	399.1; 400.1	1.0	163.5	0	
(5)	399.7; 400.6	0.9	161.6; 163.7	2.1	4.32 ± 0.06 [9]
(6)	399.4; 401.4	2.0	O.1s: 530.3; 532.7	2.4	6.48 ± 0.02 [9]

[a] Die Spektren der Verbindungen (3) bis (6) wurden mit dem Kurvenanalysator Modell 310 von DuPont aufgelöst.

In dem mit (1) isomeren 4-Methyl-2-phenyl-1,3,4-thiadiazol-5-thion (5)^[8] beträgt die Differenz der Bindungsenergien der N-1s-Elektronen nur 0.9 eV, die der S-2p-Elektronen 2.1 eV. Die Ladungstrennung in (5) ist somit deutlich kleiner als in (1), was sich auch in den Dipolmomenten ausdrückt (Tabelle 1). Auch für das Phenylsydnon

(6) wurden jeweils zwei Werte für die Stickstoff- und Sauerstoff-1s-Elektronen gefunden (Tabelle 1).

Die mit der ESCA-Methode erhaltenen Elektronenbindungsenergien hängen von der Abschirmung der Kernladung durch die elektronische Umgebung ab und sind um so größer, je geringer die Abschirmung oder je größer die effektive Kernladung ist; nach Siegbahn et al.^[11] ist diese Abhängigkeit annähernd linear. Damit stehen die ESCA-Werte aber auch im Zusammenhang mit der Elektronegativität des betreffenden Atoms und der seiner Bindungsnachbarn; sie lassen sich befriedigend mit den aus der Paulingschen Elektronegativitätsbeziehung erhaltenen Ladungseinheiten korrelieren^[10]. So entspricht einer Differenz von 2.3 eV für die Bindungsenergie der N-1s-Elektronen in (1) und (2) ein Ladungsunterschied von 0.46 Ladungseinheiten (einen vergleichbaren Wert findet Carlson für 7-Methylinosin, einem typischen Betain, mit $2.6 \text{ eV} \equiv 0.52$ Ladungseinheiten^[11]). Die Differenz von 2.5 eV in (1) und (2) für die Bindungsenergie der S-2p-Elektronen repräsentiert nach gleicher Berechnung einen Ladungsunterschied von 0.49 Ladungseinheiten. Diese Ergebnisse bestätigen die Auffassung von Katritzky, daß in 1,3,4-Thiadiazolthionen und ähnlichen Verbindungen im Grundzustand eine Betainstruktur vorherrscht mit der in den Formelbildern (1), (2) und (6) angegebenen Ladungsverteilung.

Eingegangen am 19. April 1971 [Z 444]

[1] a) K. Siegbahn et al.: ESCA, Atomic, Molecular and Solid State Structure Studies by Means of Electron Spectroscopy. Almqvist & Wiksell, Uppsala 1967; b) J. M. Hollander u. W. L. Jolly, Accounts Chem. Res. 3, 193 (1970); c) D. M. Hercules, Anal. Chem. 42, 20 A (1970).

[2] A. R. McCarthy, W. D. Ollis et al., J. Chem. Soc. B 1969, 1185.

[3] Die Spektren wurden mit dem Gerät IEE-15 der Firma Varian aufgenommen. Als Anregungsenergie diente die Al-K $\alpha_{1,2}$ -Linie (1486 eV). Die Arbeitsfunktion des Gerätes wurde so gewählt, daß die Au-4f_{7/2}-Linie bei 83.0 eV liegt. Die angegebenen Elektronenbindungsenergien sind auf das C-1s-Signal von Tesafilm (= 284.0 eV) standardisiert.

[4] R. Grashey, M. Baumann u. W.-D. Lubos, Tetrahedron Lett. 1968, 5881.

[5] K. T. Potts u. C. Sapino, Chem. Commun. 1968, 672.

[6] Die Methyljodide werden bequem aus den Mesionen mit Methyljodid in siedendem Acetonitril erhalten.

[7] C. J. Thoman u. D. J. Voaden, Org. Synth. 45, 96 (1965).

[8] F. C. Hengebaert u. J. F. Willems, Tetrahedron 22, 913 (1966).

[9] R. W. Hill u. L. E. Sutton, J. Chem. Phys. 46, 244 (1949).

[10] G. J. Leigh, J. N. Murrell, W. Bremser u. G. G. Proctor, Chem. Commun. 1970, 1661.

[11] L. D. Huitu u. T. A. Carlson, Clin. Chem. 16, 677 (1970).