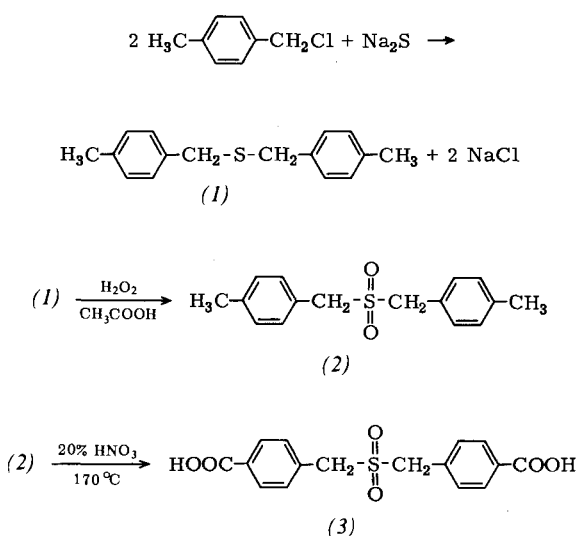


4,4'-Sulfonyldimethylendibenzoesäure

Von Helmut Müller^[*]

Bis(4-methyl-benzyl)sulfid (1) kann bekanntlich^[1] durch Umsatz von 4-Methyl-1-brommethyl-benzol mit einer alkoholischen K₂S-Lösung erhalten werden. Wir gelangten zu (1) auch durch Umsatz von 4-Methyl-1-chlormethyl-benzol mit Na₂S. Bei der Oxidation von (1) mit z.B. HNO₃ unter Bedingungen, wie sie zur Oxidation von Methyl- zu Carboxygruppen erforderlich sind, erhielten wir Terephthalsäure als Hauptprodukt.

Oxidiert man dagegen (1) erst zum Bis(4-methyl-benzyl)sulfon (2), so erhält man bei der Weiteroxidation mit Luft in Essigsäure oder mit HNO₃ 4,4'-Sulfonyldimethylendibenzoesäure [Bis(4-carboxy-benzyl)sulfon] (3).



(3) entsteht auch, wenn man 4-Chlormethyl-benzonitril oder 4-Chlormethyl-benzoesäure-methylester mit Na₂S umsetzt, das Sulfid zum Sulfon oxidiert und dieses dann verseift.

Wegen der guten Oxidationsbeständigkeit der Methylen-gruppen sollte (3) ein interessantes Ausgangsprodukt für die Herstellung oder Modifizierung von Polyestern und Polyamiden sein.

Arbeitsvorschrift:

90 g Na₂S · 9H₂O, 75 ml Wasser und 20 ml Methanol werden unter Rückfluß erhitzt; nach Zutropfen von 70 g 4-Methyl-1-chlormethyl-benzol wird die Lösung noch 5 Std. am Sieden gehalten. Beim Abkühlen kristallisieren 55.5 g (92%) (1) aus. – 25 g (1), 150 ml Eisessig und 50 ml 30-proz. H₂O₂ werden 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Zugabe von 100 ml Wasser fallen 22.4 g (79%) (2) an. – 20 g (2) und 300 g 20-proz. HNO₃ werden 5 Std. in einem Autoklaven auf 170°C erhitzt. Nach dem Erkalten wird (3) abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Wir erhielten 20.1 g (82%) (3), Neutralisationszahl 328 mg KOH/g (ber. 336). (3) wurde in den Dimethylester übergeführt und umkristallisiert; Fp = 228–229°C.

Eingegangen am 4. Juni 1971 [Z 456]

[*] Dr. H. Müller
Zentrallabor der Gelsenberg AG
43 Essen, Postfach 30

[1] L. Martynowicz, Kosmos 35, 594 (1910); Chem. Zbl. 1910 II, 1048.

Über die Reihenfolge der obersten besetzten Molekülorbitale im Phosphorin-System^[1,2]

Von Helmut Oehling, Werner Schäfer und Armin Schweig^[*]

Die dem Pyridin analogen aromatischen Phosphorine enthalten ein dreibindiges Phosphoratom der Koordinationszahl 2, dessen Bindungsverhältnisse bisher wenig untersucht wurden. Eine quantenchemische Näherungsberechnung^[3] am Phosphorin-System zeigte, daß in diesem System das oberste besetzte Molekülorbital (HOMO) ein π-MO ist, während im Gegensatz dazu das entsprechende Orbital im Pyridin das einsame Elektronenpaar (n-MO) am Stickstoff-Atom beschreibt. Wegen der prinzipiellen Bedeutung des HOMO für Eigenschaften und Reaktivität einer Verbindung erscheint es von Interesse, die theoretische Aussage experimentell durch eine Untersuchung des Photoelektronenspektrums von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phosphorin (1) zu stützen.

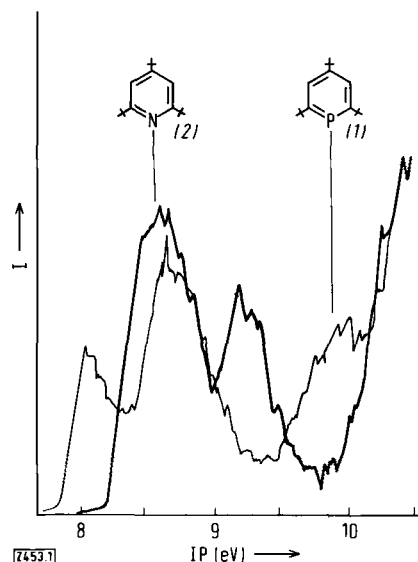


Abb. 1. Ausschnitte der Photoelektronenspektren von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-pyridin (2) und 2,4,6-Tri-tert.-butyl-phosphorin (1) in willkürlichen Intensitätseinheiten. IP = Ionisierungspotential.

Abbildung 1 zeigt einen Ausschnitt der Photoelektronenspektren von (1) und zum Vergleich von 2,4,6-Tri-tert.-butyl-pyridin (2)^[4,5].

Die Bandenmaxima im Spektrum von (1) liegen bei 8.0, 8.6 und 10.0 eV, die Maxima im Spektrum von (2) bei 8.6 und 9.3 eV. Erwartungsgemäß sind Phosphorine leichter zu ionisieren als die entsprechenden Pyridine. Die Bandenmaxima im unsubstituierten Pyridin werden bei 9.6, 9.7 und 10.5 eV gefunden^[6]. Folglich erniedrigen die drei tert.-Butyl-Gruppen in (2) die Ionisierungspotentiale (IP) um 1.0 bis 1.2 eV.

Eine direkte Berechnung der Moleküle (1) und (2) mit dem CNDO/2-Verfahren^[7] ist wegen ihrer Größe nicht möglich; stattdessen wurden 2,4,6-Trimethyl-phosphorin (3) und 2,4,6-Trimethyl-pyridin (4) berechnet. Eine Anzahl Modellrechnungen an den mono-, di- und trimethyl-substituierten sowie den mono- und di-tert.-butyl-substituierten Verbindungen zeigte, daß bei Ersatz einer Methyl- durch eine tert.-Butyl-Gruppe die Orbitalenergien um ein additives Glied verschoben werden, die Orbital-

[*] cand. rer. nat. H. Oehling, cand. rer. nat. W. Schäfer und
Doz. Dr. A. Schweig
Physikalisch-Chemisches Institut der Universität
3550 Marburg, Biegenstraße 12

sequenz jedoch erhalten bleibt. Sie lautet für (4) n, π, π, σ und für (3) π, n, σ, π (siehe Abb. 2). Anhand dieser Ergebnisse kann man vermuten, daß die erste Photoelektronenbande bei (2) durch Überlagerung einer n - und einer π -Ionisation und die zweite Bande durch eine π -Ionisation zustandekommt. Das Intensitätsverhältnis der ersten zur zweiten Bande von 2:1 deutet ebenfalls auf diese Möglichkeit hin. Für das Pyridin wurde die gleiche Orbitalsequenz kürzlich photoelektronenspektroskopisch wahrscheinlich gemacht^[8].

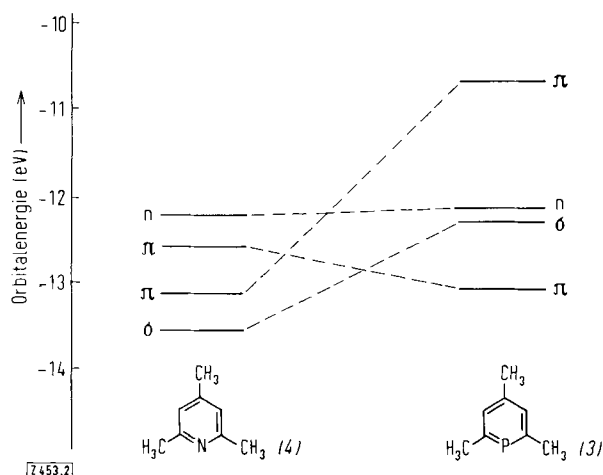


Abb. 2. Korrelationsdiagramm für die Modell-Verbindungen (3) und (4).

Im Falle des Phosphorins (1) sollten nach Abbildung 2 die erste und dritte Bande einer π -Ionisation zugeordnet werden, während die zweite Bande aus einer n - und einer σ -Ionisation resultieren würde. Erfahrungsgemäß liefern jedoch semiempirische Valenzelektronen-Verfahren bei ungesättigten Systemen zu hoch liegende σ -Orbitale^[9], so daß die Zuordnung von π -, n -, π - und σ -Ionisation zu den drei Photoelektronenbanden wahrscheinlicher ist.

Man erwartet aus Abbildung 2, daß die IP der freien Elektronenpaare von (1) und (2) nahezu gleich sein sollten. Auch die IP der freien Elektronenpaare von NH_3 und PH_3 unterscheiden sich nur um 0,25 eV^[10]. Gestützt auf diese Ergebnisse kann man vermuten, daß die Banden der n -Ionisation jeweils an der Flanke kleinerer Ionisierungspotentiale den Banden bei 8,6 eV in (1) und (2) unterlagert sind.

Die Änderungen in den MO-Energien (Abb. 2) beim Übergang von der Pyridin- in die Phosphorin-Reihe können anhand der in Abbildung 3 angegebenen Beiträge der Atomorbitale (AOs) am Heteroatom und den benachbarten C-Atomen anschaulich als Hybridisierungs- und Konjugationseffekte interpretiert werden. So sind am n -MO überwiegend die $3s$ - und $3p_x$ -AOs des Phosphor-Atoms bzw. die $2s$ - und $2p_x$ -AOs des Stickstoff-Atoms beteiligt, wobei erstere jedoch energetisch höher liegen. Durch eine wesentlich stärkere Beimischung des s -AOs im Phosphorin wird dieser Energieunterschied kompensiert, so daß in beiden Verbindungen die Energien der n -MOs wenig verschieden sind. Die gleichen Änderungen im Mischungsverhältnis von s - und p -AO werden auch beim Übergang von NH_3 zu PH_3 gefunden. Im Pyridin hat das oberste π -MO einen Knoten am Heteroatom, während im Phosphorin das entsprechende π -MO über das $3d_{yz}$ -AO am Phosphoratom die Konjugation fortsetzen kann. Dieser d -Elektroneneffekt führt zu einer

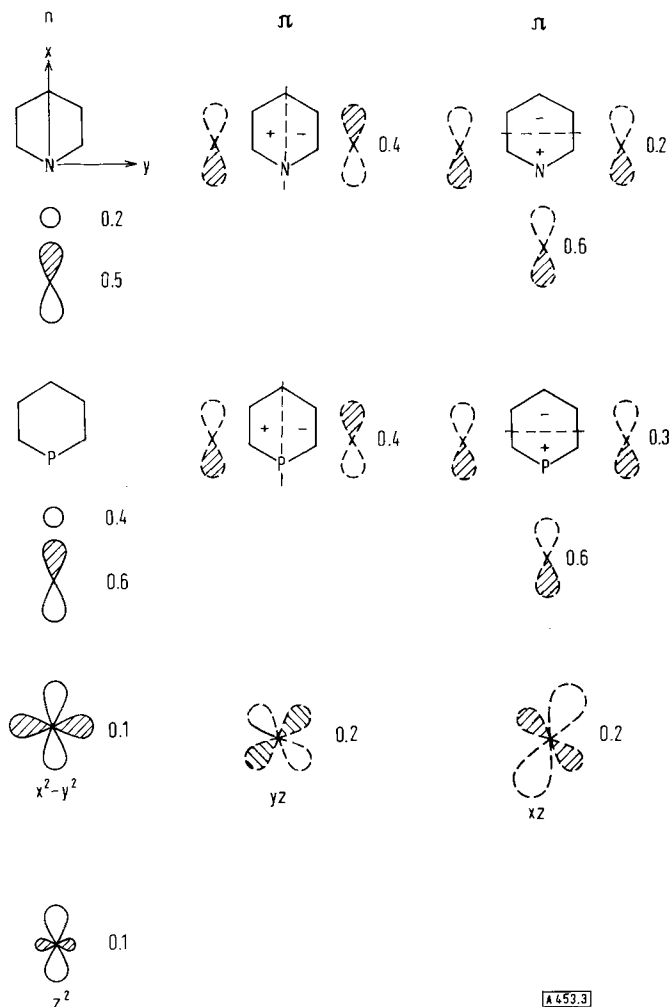


Abb. 3. Beiträge der AOs am Heteroatom für das n -MO und zusätzlich an den benachbarten C-Atomen für die beiden obersten besetzten π -MOs. Die π -AOs sind zur Unterscheidung von den σ -AOs gestrichelt gezeichnet.

[1] Anlässlich der EUCHEM-Konferenz „Organische Chemie des Phosphors und der schweren Elemente der Gruppe Va“ vom 30. März bis 2. April 1971 auf Schloß Elmau vorgetragen.

[2] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit und dem Deutschen Rechenzentrum, Darmstadt, für die Durchführung der Berechnungen.

[3] H. Oehling u. A. Schweig, Tetrahedron Lett. 1970, 4941.

[4] K. Dimroth u. W. Mach, Angew. Chem. 80, 489 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 460 (1968). Wir danken Herrn Prof. K. Dimroth und Herrn Dr. W. Städe für Substanzproben von (1) und (2).

[5] Die Photoelektronenspektren der Festkörper (1) und (2) wurden auf einem Gerät der Fa. Perkin-Elmer Ltd. in Beaconsfield (England) aufgenommen (Eichung mit O_2 , Banden bei 12,08 und 18,17 eV). Für die Aufnahme der Spektren sind wir Herrn Ing. H. J. Lempka und Herrn Dr. J. N. A. Ridyard sehr zu Dank verpflichtet. Unabhängig hiervon wurde das Spektrum der Verbindung (1) auch von E. Heilbronner et al. gemessen. Die ersten Maxima dieses Spektrums liegen bei 7,95, 8,55 und 9,95 eV. Für die Mitteilung dieser Daten und einen Hinweis auf einen Eichfehler in den ursprünglich in England gemessenen Spektren sind wir Herrn Prof. Heilbronner sehr dankbar.

[6] R. Gleiter, E. Heilbronner u. V. Hornung, Angew. Chem. 82, 878 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 901 (1970).

[7] J. A. Pople u. G. A. Segal, J. Chem. Phys. 43, S129 (1965); D. P. Santry u. G. A. Segal, ibid. 47, 158 (1967).

[8] E. Heilbronner, V. Hornung, H. Bock u. H. Alt, Angew. Chem. 81, 537 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 524 (1969).

[9] E. Haselbach, E. Heilbronner, A. Mannschreck u. W. Seitz, Angew. Chem. 82, 879 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 902 (1970).

[10] G. R. Branton, D. C. Frost, F. G. Herring, C. A. McDowell u. I. A. Stenhouse, Chem. Phys. Lett. 3, 581 (1969); G. R. Branton, D. C. Frost, C. A. McDowell u. I. A. Stenhouse, ibid. 5, 1 (1970).

Abnahme der Energie dieses π -MOs im Phosphorin. Die Energie des nächsttieferen π -MOs im Pyridin mit einem Bauch am Heteroatom wird im Phosphorin so drastisch erhöht, daß es hier zum HOMO wird. Der Grund hierfür liegt in der wesentlich ungünstigeren $3_{\text{pr}}2_{\text{pr}}$ -Konjugation zwischen dem Heteroatom und den benachbarten C-Atomen im Phosphorin, verglichen mit der entsprechenden $2_{\text{pr}}2_{\text{pr}}$ -Konjugation im Pyridin. Eine mögliche konjugative Abnahme der Energie dieses MOs durch Beimischen des $3d_{\text{xz}}$ -AOs am P-Atom wird hierdurch überkompensiert.

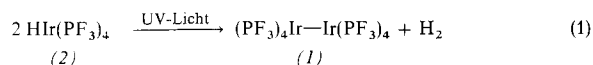
Eingegangen am 1. März 1971, ergänzt am 1. Juni 1971 [Z 453]

Synthese von Oktakis(trifluorophosphan)diiridium^[1]

Von *Thomas Kruck, Gerd Sylvester und Inge-Petra Kunau*^[*]

Einkernige Metall(0)-trifluorophosphan-Komplexe $M(PF_3)_n$ sind in den letzten Jahren von Chrom, Eisen, Nickel und ihren sämtlichen Homologen synthetisiert worden^[2]. In-
dessen wurden von Übergangsmetallen mit ungerader
Ordnungszahl – im Gegensatz zu den Befunden in der
Chemie der Carbonylm Metall-Verbindungen – nur zwei
homogene Zweikernkomplexe $[M(PF_3)_2]_2$ ($M = Re: n = 5$;
 $M = Rh: n = 4$) isoliert, die eine direkte Metall-Metall-Bin-
dung enthalten^[3, 4]. Bei den Elementen der Kobalt-Gruppe
liegt ein wesentlicher Grund dafür in der hohen Bildungs-
tendenz der thermisch äußerst stabilen Hydride $HM(PF_3)_4$
($M = Co, Rh, Ir$), die sich unter den Bedingungen der re-
duktiven Trifluorophosphanierung von Metallsalzen be-
reits bei Anwesenheit geringer Spuren wasserstoffhaltiger
Substanzen bilden.

Es gelang uns jetzt erstmals, den gemäß der Edelgasregel zu erwartenden, diamagnetischen und demnach zweiker-nigen Trifluorophosphan-Komplex von Iridium(0) durch Wasserstoff-Abspaltung aus dem Tetrakis(trifluorophosphan)iridiumhydrid (2) darzustellen und zu charakterisieren. Oktakis(trifluorophosphan)diiridium (1) bildet sich nach Gl. (1) beim Bestrahlen der ätherischen Lösung von (2) mit UV-Licht (17 Std.) in etwa 20-proz. Ausbeute.



Die nach dem Abziehen des Lösungsmittels zurückbleibenden leuchtend gelben Kristalle schmelzen bei 105°C und lassen sich bereits bei 20°C/10⁻³ Torr sublimieren. Sie lösen sich in allen gebräuchlichen organischen Solventen und sind einige Zeit an der Luft stabil. Geringste Mengen Feuchtigkeit führen, wie IR-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte, bei längerem Einwirken zur Bildung des Hydrids (2). Das Gas-IR-Spektrum von (1) zeigt zwei scharfe Banden bei 939 (sw) und 900 (m) cm⁻¹, die im für endständige PF₃-Gruppen charakteristischen Bereich der P—F-Valenzfrequenzen liegen. Sie sind, wie erwartet, gegenüber denen von (2) kurzwellig verschoben.

Im ^{19}F -NMR-Spektrum (KIS-2, 84.7 MHz, gelöst in Äther bei 25°C) tritt nur ein Dublett bei $\delta = 5.85$ ppm (Standard: Cl_3CF extern) auf. Auch bei hoher Verstärkung zeigen sich keine weiteren Signale, so daß das Vorliegen einer PF_2 -Brücke, wie sie bei der analogen Photolyse von $\text{HCo}(\text{PF}_3)_4$ zum $(\text{PF}_3)_3\text{Co}(\text{PF}_2)(\text{H})\text{Co}(\text{PF}_3)_3$ beobachtet

wurde^[5], ausgeschlossen werden kann. Die Kopplungskonstante $^1J_{P-F}$ liegt mit 1238 Hz in dem für endständige PF_3 -Gruppen üblichen Bereich.

Das Massenspektrum (Atlas CH 4, 20 und 70 eV) liefert den sicheren Beweis für das Vorliegen einer Ir—Ir-Bindung. Das Molekulargewicht geht aus dem Molekülsignal bei $m/e = 1088$ hervor. Der Abbau ist durch zwei Reaktionen gekennzeichnet: 1. die sukzessive Abspaltung von PF_3 -Gruppen und 2. das Aufbrechen der Ir—Ir-Bindung und den weiteren PF_3 -Abbau an den beiden Molekülhälften. Je höher die Anregungsenergie ist, desto mehr überwiegt der zweite Abbauweg.

Im Einklang mit dem bandenarmen IR-Spektrum und der magnetischen Äquivalenz der Fluoratome wird für (1) folgende Struktur vorgeschlagen: Das Molekül besteht aus zwei trigonalen Bipyramiden, wobei jedes Ir-Atom in der einen die zentrale und zugleich in der anderen die axiale Position einnimmt. Die magnetische Äquivalenz der F-Atome resultiert in diesem Fall aus einer Strukturisomerisierung oder virtueller Kopplung. Für unwahrscheinlich halten wir eine Struktur, bei der die Ir-Atome die Spitzen zweier quadratischer Pyramiden besetzen und so miteinander verknüpft sind, daß die Ebenen mit den PF_3 -Gruppen parallel liegen.

Eingegangen am 21. Juni 1971 [Z 459]

[1] Trifluorophosphanmetall-Komplexe, 29. Mitteilung. – 28. Mitteilung: Th. Kruck u. H.-U. Hempel, Angew. Chem. 83, 437 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 408 (1971).

[2] Th. Kruck, Angew. Chem. 79, 27 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 53 (1967).

[3] Th. Kruck, N. Derner u. W. Lang, Z. Naturforsch. 21b, 1020 (1966).

[4] Th. Kruck, A. Engelmann u. W. Lang, Chem. Ber. 99, 2473 (1966).

[5] Th. Kruck u. G. Sylvester, noch unveröffentlicht.

Basenkatalysierte Addition von Oxazol-5-onen an aktivierte Mehrfachbindungen^[1]

Von Wolfgang Steglich, Peter Gruber, Gerhard Höfle
und Wolfgang König^[*]

Die Verwendung von Oxazol-5-onen als nucleophile Reaktionspartner bei Michael-Additionen wurde bisher kaum untersucht^[2,3]. Da Oxazol-5-onen ambifunktionell sind^[4,5], können sie mit aktivierten Mehrfachbindungen prinzipiell an C-2, an C-4 und am exocyclischen Sauerstoff reagieren. Wie wir fanden, wird das Reaktionszentrum in erster Linie von der Art der aktivierten Mehrfachbindung bestimmt.

So lagert sich Benzoylacetylen (1) an 4-Isopropyl-2-phenyl-oxazol-5-on (2a) ausschließlich in 4-Stellung an. Mit Triäthylamin in Methylenchlorid entsteht schon bei -10°C innerhalb weniger Minuten das *cis*-Olefin (3a), das beim kurzen Erwärmen auf 100°C in das *trans*-Isomere (4a) übergeht.

Die Tendenz zur Anlagerung in 4-Stellung ist bei (1) so ausgeprägt, daß sie durch sterische und elektronische Effekte im Oxazol-on-Anion wenig beeinflußt wird. So liefern 4-tert.-Butyl-2-phenyl-oxazol-5-on (2b) und 4-Isopropyl-2-(p-nitrophenyl)oxazol-5-on (2c) glatt die 4-Addukte (3), die sich beim Erwärmen in (4b) bzw. (4c) um-

[*] Prof. Dr. Th. Kruck, Dipl.-Chem. G. Sylvester und
cand. chem. I.-P. Kunau
Institut für Anorganische Chemie der Universität
5 Köln 41, Haedekampstraße 2

[*] Prof. Dr. W. Steglich, Dipl.-Chem. P. Gruber, Dr. G. Höfle
und Dr. W. König^(*)
Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21

[**] Neue Anschrift: Farbwerke Hoechst AG, 623 Frankfurt/Main 80