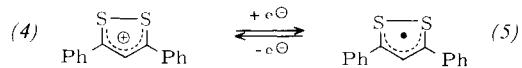
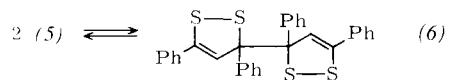


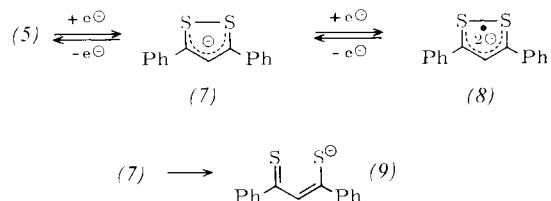
Dimere (2) auf elektrochemischem oder chemischem Weg in das Tetrathiafulvalen (3) zu überführen, blieben erfolglos. Im Gegensatz zur „irreversiblen Elektrochemie“ von (1) waren die entsprechenden Reaktionen seines 3,5-Diphenyl-Analogs (4) völlig reversibel^[2,3]. Bei der Reduktion des Salzes (4) im präparativen Maßstab entstand eine grasgrüne Lösung, die ein gut aufgelöstes ESR-Spektrum ergab. Dies wurde als



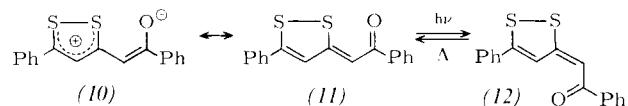
Beweis für das Auftreten des stabilen Radikals (5) gewertet. Bei niedrigerer Temperatur verblaßte die Farbe und das ESR-



Signal verschwand, bei höherer Temperatur traten Farbe und ESR-Signal wieder auf; möglicherweise liegt ein Gleichgewicht zwischen dem Radikal (5) und seinem Dimeren (6) vor. Bei weiterer Reduktion von (5) entstehen das Anion (7)



und das Radikaldianion (8). Das instabile Anion (7) wurde schnell in das Propandithionat (9) umgewandelt.



Die Photolyse des Kations (4) in Äthanol führte zu (5) und (9)^[4]. Obwohl Dithiolyldienketone (11) als eine Art innerer Dithiolyliumsalze (10) angesehen werden können, unterschied sich ihre Photochemie beträchtlich von der der Dithiolyliumsalze. Die Bestrahlung von (11) in Cyclohexan oder Äthanol führte zum *trans*-Isomeren (12), das sich im Dunkeln wiederum zu (11) umlagert^[5]. Die Geschwindigkeitskonstante für die thermische Rückreaktion hängt stark von den sterischen Ansprüchen des Substituenten an C-4 des Dithiolringes ab.

[1] C. Th. Pedersen u. V. D. Parker, Tetrahedron Lett. 1972, 767.

[2] C. Th. Pedersen, K. Bechgaard u. V. D. Parker, J. C. S. Chem. Comm. 1972, 430.

[3] K. Bechgaard, V. D. Parker u. C. Th. Pedersen, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4373 (1973).

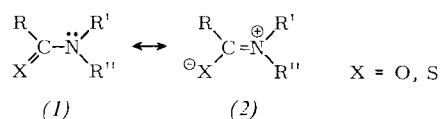
[4] C. Th. Pedersen u. C. Lohse, Tetrahedron Lett. 1972, 5213.

[5] C. Th. Pedersen u. C. Lohse, J. C. S. Chem. Comm. 1973, 123; J. C. S. Perkin I 1973, 2837.

NMR-spektroskopische Untersuchungen zur behinderten Rotation bei primären Amiden und Thioamiden

Von Ernst Schaumann^[*]

Das (Thio)Amid-System ist durch Mesomerie eingebettet. Die gemäß Grenzformel (2) zu erwartende Anisochronie der



Substituenten am Stickstoff ist für primäre (Thio)Amide ($R=R'=H$) im allgemeinen nicht nachweisbar, da das NH_2 -Signal durch das Quadrupolmoment des ^{14}N -Kerns stark verbreitert ist. Durch Einstrahlen der ^{14}N -Resonanzfrequenz läßt sich die Quadrupolverbreiterung aufheben, und für die NH_2 -Protonen wird ein scharfes AB-Quadruplett registriert^[1]. Nach dem Ergebnis der Benzolverdünnungsmethode und den beim Thioformamid ($R=R'=R''=H$, $X=S$) aufgelösten Fernkopplungskonstanten ist bei Thioamiden ($X=S$) das *cis*-($R''=H$) stärker entschirmt als das *trans*-Proton ($R'=H$), während für Amide ($X=O$) bei Raumtemperatur inverse Abschirmverhältnisse beobachtet werden. In ^{15}N -markierten Verbindungen tritt die dem Betrage nach größere $^1\text{J}_{^{15}\text{N}-^1\text{H}}$ -Kopplung bei Amiden mit dem *trans*-, bei Thioamiden mit dem *cis*-Proton auf.

Die aus der Koaleszenz der NH_2 -Signale bestimmten freien Aktivierungsenthalpien ΔG^\ddagger sind für die primären Thioamide entsprechend einem stärkeren Beitrag der Grenzformel (2) jeweils um ca. 3 kcal/mol größer als für die Amide. Außerdem hängen die ΔG^\ddagger -Werte deutlich von der Wasserstoffbrückenacceptorfähigkeit des Solvens ab und nehmen für $R=\text{Alkyl}$ mit zunehmender Größe von R und zugleich ansteigendem positivem induktivem Effekt ab. Bei $R=\text{Aryl}$ konkurriert mit der (Thio)Amidmesomerie eine mesomere Wechselwirkung der (Thio)Carbonyl-Gruppe mit dem aromatischen Ring, die bei $R=p\text{-Anisyl}$ ($p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$) am ausgeprägtesten ist und zu einer gegenüber $R=\text{C}_6\text{H}_5$, $X=S$ um 0.7 kcal/mol erniedrigten Rotationsbarriere führt. Ein Vergleich der für die primären (Thio)Amide bestimmten ΔG^\ddagger -Werte mit den für *N,N*-Dimethyl-(thio)amide ($R'=R''=\text{CH}_3$) bekannten Rotationsbarrieren^[2] zeigt, daß für $R=H$ und $R=\text{CH}_3$ die *N*-Methyl-Substitution durch den positiven induktiven Effekt der Methyl-Gruppe eine verstärkte Rotationsbehinderung bewirkt, während bei $R=\text{C}(\text{CH}_3)_3$ der sterische Einfluß der Substituenten am Stickstoff ausschlaggebend ist und für die tertiären Verbindungen besonders niedrige Barrieren gemessen werden.

Bei Zusatz von Trifluormethansulfonsäure tritt im Spektrum des Thiobenzamids ein neues Signal bei $\delta=6.37$ ppm (in CDCl_3) auf, das durch ^{14}N -Entkopplung nicht verändert wird, im Falle der ^{15}N -Verbindung mit $^3\text{J}_{^{15}\text{N}-^1\text{H}}=2$ Hz aufspaltet und daher als Signal eines SH-Protons angesehen werden muß^[3]. Die bei S-Protonierung zu erwartende verstärkte Rotationsbehinderung wird ebenfalls beobachtet (in $\text{CH}_3\text{NO}_2/\text{C}_6\text{D}_5\text{NO}_2 \Delta G^\ddagger=17.9$ kcal/mol, bei Säurezusatz >19.4 kcal/mol).

[1] W. Walter, E. Schaumann u. H. Rose, Tetrahedron 28, 3233 (1972); Org. Magn. Res. 5, 191 (1973).

[2] W. Walter, E. Schaumann u. J. Voß, Org. Magn. Res. 3, 733 (1971).

[3] M. F. Sieveking, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1973.

Der elektronische Effekt des Phosphors und seine präparativen Konsequenzen

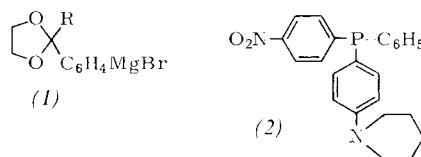
Von G. P. Schiemenz^[*]

Die Frage nach dem elektronischen Effekt des Phosphors als Substituent am Benzol-Ring schuf ein Bedürfnis für aromatische Phosphane mit (tunlichst mehreren) Substituenten zweiter Ordnung, und die Antwort eröffnete neue Synthesewege.

[*] Prof. Dr. G. P. Schiemenz

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

Als Summe der elektronischen Effekte des Phosphan-Phosphors resultieren Elektronenacceptorqualitäten, so daß eine elektrophile aromatische Substitution nur ausnahmsweise möglich ist, so bei der *m*-Nitrierung von Triphenylphosphan,



bei der unter kontrollierten Bedingungen der Phosphor nicht oxidiert wird; unter verschärften Bedingungen entsteht (*m*-O₂N-C₆H₄)₃PO, aus dem durch HSiCl₃-Reduktion Tris(*m*-nitrophenyl)phosphan im 100 g-Maßstab zugänglich ist. Durch Seitenkettenoxidation und HSiCl₃-Reduktion lassen sich die Phosphane (*o*-, *m*-, *p*-CH₃CO-C₆H₄)_n(C₆H₅)_{3-n}P, n=1,2,3, bei *ortho* nur n=1, und *p*-(C₆H₅)₂P-C₆H₄CHO herstellen; besser werden die Triarylphosphane mit einer *o*-, *m*-, *p*-Acetyl- oder Formyl-Gruppe in einem, zwei oder drei aromatischen Ringen aus (C₆H₅)_{3-n}PCl_n, n=1,2,3, und den *o*-, *m*-, *p*-Dioxolanyl-Derivaten (1), R=CH₃, H, und anschließende Hydrolyse des Dioxolanrings zugänglich^[1].

Der Acceptoreffekt des Phosphors ist zum Teil mesomer, so daß namentlich bei Phosphanchalkogeniden *o*- und (leichter) *p*-Halogen, vor allem Fluor, nucleophil substituierbar ist, z. B. gegen R₂N-, RHN-, HO-, NC-, O₂N-Gruppen. Bei C₆H₅P(X)(C₆H₄-F-*p*)₂, X=O, S, lassen sich beide Fluor-Atome durch zwei gleiche oder verschiedene Gruppen austauschen; zu den Produkten zählen (nach HSiCl₃-Reduktion) C₆H₅P(C₆H₄NO₂-*p*)₂ und chirale Phosphane wie (2), eine für die Diskussion über die Chancen einer Konjugation über den Phosphor hinweg ideale Verbindung^[2].

Hammett-Korrelationen der *p*-acceptor-substituierten Phosphane zeigen bei Reaktion am Phosphor, daß für die Acceptoren die σ -, nicht die σ^- -Skala gilt. Dies bestätigt das frühere Ergebnis, daß selbst in diesen hierfür besonders günstigen Systemen der Phosphan-Phosphor keinen erheblichen +M-Effekt auszuüben vermag. Das Auswertverfahren erlaubt es erstmals, aus Reaktionen am Phosphor Informationen über seinen elektronischen Effekt, nicht nur über den der Zweitsubstituenten, zu erhalten^[1].

[1] Bearbeitet von H. Kaack.

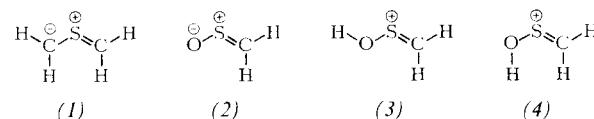
[2] Bearbeitet von M. Finzenhagen.

Gestörte elektrocyclische Reaktionen: Ein Beispiel in einem dreigliedrigen Ring

Von James P. Snyder^[*]

Es ist bekannt, daß einfache Thiocarbonyl-S-oxide unter verschiedenen Versuchsbedingungen zum entsprechenden Keton oder Aldehyd und Schwefel zerfallen. Eine Cyclisierung zu einem dreigliedrigen Ring läßt sich als plausibler, aber bisher experimentell nicht bewiesener, erster Reaktionsschritt betrachten. Um ein Verständnis der möglichen Mechanismen dieser Reaktion zu gewinnen, wurde der elektrocyclische Ringschluß der Schwefelverbindungen (1)–(4) nach einem MO-CNDO-SCF-Verfahren untersucht.

Das Thiocarbonyl-Derivat (1) verhält sich genauso, wie man es von einem π -Analogon des Allyl-Anions erwarten würde.

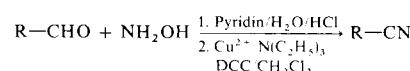


Der conrotatorische Ringschluß ist erlaubt ($\Delta E = 15$ kcal/mol), der disrotatorische verboten ($\Delta E > 37$ kcal/mol). Überraschenderweise sind sowohl der conrotatorische als auch der disrotatorische Ringschluß der protonierten S-Oxide (3) und (4) nach Orbitalsymmetriebetrachtungen erlaubt und energetisch etwa gleichwertig ($\Delta E = 28$ bzw. 29 kcal/mol). Dieses Ergebnis ist auf eine Energieumordnung beider π -HOMOs der offenen Systeme (2)–(4) und der in der Ebene liegenden Orbitale der einsamen Elektronenpaare am Schwefel beim Übergang in die dreigliedrigen Ringe zurückzuführen, die beim Ylid (1) nicht auftritt. Ersetzt man also die CH₂-Gruppe durch eine elektronegative Gruppe (z. B. O⁺ oder OH), ergibt sich letzteres Endes ein Orbitalschema, das sich von dem des Allyl-Anions grundsätzlich unterscheidet. Die energetische Äquivalenz des conrotatorischen und des disrotatorischen Ringschlusses von (3) und (4) läßt für ähnliche Systeme, die durch Substitution stark gestört sind, zahlreiche stereochemische Konsequenzen ahnen.

Ein Eintopfverfahren zur Überführung von Aldehyden in Nitrile^[**]

Von Erich Vowinkel^[*]

Aldehyde können unter sehr milden Bedingungen und mit quantitativen Ausbeuten in Nitrile übergeführt werden, indem ihre Oxime in Gegenwart von Kupfer(II)-halogeniden mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zu Isoharnstoffen umgesetzt werden, die dann spontan unter Abspaltung von *N,N'*-Dicyclohexylharnstoffzerfallen. Die Reaktion wird als Eintopfverfahren ohne Isolierung der Zwischenprodukte durchgeführt und ist bei Raumtemperatur in 1–3 Stunden beendet.



Der erste Reaktionsschritt erfolgt in Pyridin-Wasser praktisch quantitativ. Die Addition des Aldoxims an das Carbodiimid im zweiten Reaktionsschritt verläuft selektiv, wenn DCC im Zweiphasensystem durch Zusatz von Triäthylamin gegenüber dem direkten Angriff des Wassers stabilisiert wird.

Diese Methode versagt, wenn die Oximbildung gestört ist. So muß z. B. im Falle der aromatischen *o*-Hydroxyaldehyde die OH-Gruppe vorher blockiert werden. Wir verwendeten dafür Benzylätherschutzgruppen, die anschließend hydrogenolytisch wieder abgespalten werden können, ohne daß die Nitrilgruppe angegriffen wird (Ausbeuten 95–99 %).

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Nitrilbindung ist die Addition des Aldoxims an das Carbodiimid. Sie folgt bei einem 20proz. DCC-Überschuß dem Zeitgesetz 1. Ordnung, da der vermutlich intermediär aus Cu²⁺, Halogenid-Ionen und Carbodiimid-Liganden gebildete Komplex nur eine begrenzte Löslichkeit hat. Durch elektronische oder sterische Faktoren wird die Geschwindigkeit der Nitrilbildung nicht oder nur unwesentlich beeinflußt. Bezogen auf die Aldehyde betragen die präparativen Ausbeuten z. B. im Falle des 3-Nitrobenzonitrils 99.5 %, des 4-Diäthylaminobenzonitrils 99.4 %, des 3-Methoxy-2,6-dinitro-benzonitrils 97.1 % und des Ferrocencarbonitrils 97 %.

[VB 378]

[*] Doz. Dr. E. Vowinkel
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

[**] Bearbeitet von J. Bartel.