

ether (3) viel intensiver als mit (2). Mit $\text{Ca}(\text{SCN})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ bildet (2), von dem wir Gramm-Mengen erhielten, bereits in der Kälte in Essigester einen farblosen, in mm-langen Nadeln kristallisierenden 1:1-Komplex, der ein Molekül Kristallwasser enthält und bei 173°C schmilzt^[6]. Sein IR-Spektrum zeigt die charakteristische starke und scharfe Bande bei 2055 cm^{-1} , sein ^1H -NMR-Spektrum geringe Verschiebungen der $\text{OCH}_2\text{---CH}_2\text{O}$ -Protonen [in $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$].

Eingegangen am 3. August 1976 [Z 528]

CAS-Registry-Nummern:

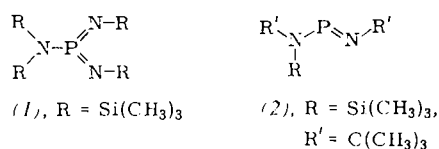
(1a): 58-74-2 / (1b): 16637-56-2 / (1c): HBr: 23740-74-1
(2): 60239-23-8 / (3): 60239-24-9 / (4a): 60239-25-0 /
(4b): 60239-26-1 / 1,11-Dichlor-3,6,9-trioxaundecan: 638-56-2.

- [1] C. J. Pedersen, J. Am. Chem. Soc. 89, 7017 (1967).
[2] A. Bossi u. S. Teitel, J. Org. Chem. 35, 1684 (1970).
[3] Die angegebenen Ausbeuten sind nicht optimiert.
[4] J. V. Burba u. M. F. Murnaghan, Biochem. Pharmacol. 14, 823 (1965).
[5] L. Pohl u. W. Wiegere, Z. Naturforsch. 20b, 1032 (1965).
[6] Ein gleichfalls ein Molekül H_2O enthaltender $\text{Ca}(\text{SCN})_2$ -Komplex der Benzo[15]krone-5 selbst ist erst kürzlich beschrieben worden: D. G. Parsons u. J. N. Wingfield, Inorg. Chim. Acta 18, 263 (1976).

Struktur eines Phosphor-Stickstoff-Ylids mit zweifach koordiniertem Phosphor

Von Siegfried Pohl^[*]

Während die Struktur eines Phosphor-Stickstoff-Ylids mit fünfbindigem Phosphor der Koordinationszahl drei (1) durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert ist^[1], stand bisher eine solche Untersuchung für die unter Normalbedingungen flüssigen Aminoiminophosphane^[2] des Typs (2) noch aus.



Die erste Strukturbestimmung an einem λ^3 -Phosphazenen sollte vor allem die Frage nach der Analogie der Bindungsverhältnisse am Phosphor zu den Phosphamethincyaninen und Phosphabenzol-Derivaten sowie dem Ausmaß der Polarisierung der $\text{P---N}_{\text{imin}}$ -Bindung klären. Die Messungen wurden an Trimethylsilyl(*tert*-butyl)amino-(*tert*-butyl)iminophosphan (2) ($\text{Fp} = 17\text{--}19^\circ\text{C}$)^[2] bei $-10 \pm 2^\circ\text{C}$ ^[3] ausgeführt. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch, Pnma, mit $a = 11.228(3)$, $b = 10.063(3)$, $c = 14.282(5)\text{Å}$, $V = 1614\text{Å}^3$, $Z = 4$. Die Struktur wurde mit Diffraktometerdaten nach der direkten Methode der symbolischen Addition gelöst^[4].

Das Molekül besitzt im Festkörper C_s -Symmetrie. Das Phosphoratom ist zweifach mit Stickstoffatomen koordiniert; die P---N -Bindungslängen betragen $1.544(4)$ und $1.658(4)\text{Å}$. Der $\text{P---N}_{\text{imin}}$ -Abstand in (2) ist etwas größer als im Aminodiminophosphoran (1) (1.503Å)^[1]. Obwohl es noch keine vergleichbaren Daten von Phosphor(III)-Verbindungen gibt, ist nach den bisher bekannten P---N -Bindungslängen^[5] ein wesentlicher Anteil einer polaren Grenzstruktur für (2) auszusprechen. Für die $\text{P---N}_{\text{amin}}$ -Bindung können schwache, durch die Geometrie des Moleküls begünstigte $d_\pi\text{---}p_\pi$ -Doppelbindungsanteile angenommen werden. Bemerkenswert ist die Größe des NPN-Winkels (104.9°), die auf eine wesentliche Beteiligung der p-Orbitale an den Bindungen des Phosphors hindeutet. Die Strukturbestimmung zeigt somit, daß eine weit-

[*] Dr. S. Pohl
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße, D-4800 Bielefeld 1

gehende Analogie zu den Phosphamethincyaninen und Phosphabenzol-Derivaten besteht, die Winkel ähnlicher Größen am zweifach koordinierten Phosphor aufweisen^[5]. Hingegen wird beim Komplex $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{P}(\text{NCR}_3)\text{N}(\text{SiR}_3)_2]$ ($\text{R} = \text{CH}_3$), der ein mit (2) nahezu identisches Aminoiminophosphan als Ligand enthält, ein NPN-Winkel von 119.7° beobachtet und damit eine völlig andere Hybridisierung am Phosphor^[6].

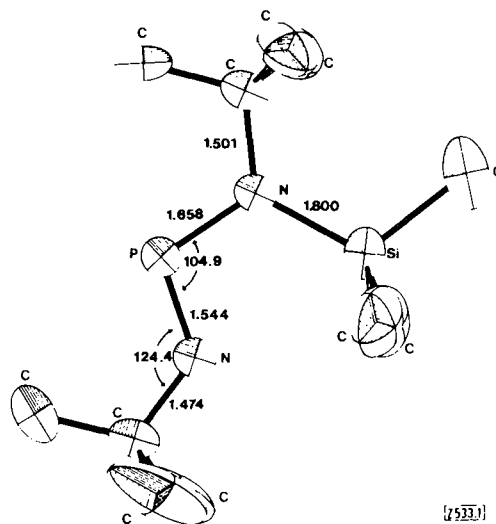


Abb. 1. Molekülstruktur von Trimethylsilyl(*tert*-butyl)amino-(*tert*-butyl)iminophosphan im Kristall (Schwingungsellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit mit Bindungslängen [Å] und -winkeln $^\circ$).

Die übrigen Abstände und Winkel in (2) entsprechen der Erwartung (Abb. 1). Die Si---C - und C---C -Bindungslängen betragen im Mittel 1.850 bzw. 1.518Å . Wie aus der Größe der Schwingungsellipsoide hervorgeht, ist die an den Imin-Stickstoff gebundene *tert*-Butylgruppe sterisch nicht vollständig fixiert. Eine Lokalisierung der H-Atome gelang daher nur im Bereich der restlichen Methylgruppen.

Eingegangen am 18. Juni 1976 [Z 533]

CAS-Registry-Nummern:

(2): 53787-01-2.

- [1] S. Pohl, E. Niecke u. B. Krebs, Angew. Chem. 87, 284 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 261 (1975).
[2] O. J. Scherer u. N. Kuhn, Angew. Chem. 86, 899 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 811 (1974); J. Organomet. Chem. 82, C3 (1974); zit. Lit. - Herrn Prof. Dr. O. J. Scherer danke ich für die Bereitstellung der Substanz.
[3] Bei ca. -25°C findet eine Umwandlung der orthorhombischen in eine monokline Phase statt. Unterhalb dieser Temperatur konnten keine Einkristalle erhalten werden.
[4] Syntex P2₁-Diffraktometer, MoK_α -Strahlung; Syntex-XTL-Programmsystem.
[5] D. E. C. Corbridge: The Structural Chemistry of Phosphorus. Elsevier, Amsterdam 1974; zit. Lit.
[6] E. Niecke, G. Ringel u. S. Pohl, noch unveröffentlicht.

Zur unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit von Reaktionsparametern linearer „Freie Energie“-Beziehungen^[**]

Von Bernd Giese^[*]

Bei der Aufklärung von Reaktionsmechanismen sowie der Planung und Optimierung von Syntheseschritten haben sich

[*] Priv.-Doz. Dr. B. Giese
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

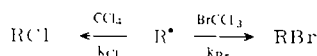
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

die linearen „Freie Energie“-Beziehungen (a) als wichtige Hilfsmittel bewährt^[1].

$$\lg \frac{k_x}{k_0} = p_r \cdot p_s \quad (a)$$

Beschreibt Gleichung (a) den Substituenteneinfluß (Variation von X) auf die Geschwindigkeitskonstante k_x ^[2] einer Reaktionsserie, dann erhält man aus den in Standardreaktionen ermittelten Substituentenkonstanten p_s und den experimentell zu bestimmenden Reaktivitätsunterschieden ($\lg k_x - \lg k_0$) die Reaktionsparameter p_r , die somit typische Selektivitätswerte^[3] sind.

Vor kurzem konnte gezeigt werden, daß die Selektivitäten der Radikale R^\bullet im Konkurrenzsystem $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ so entscheidend von der Temperatur abhängen, daß sie im Bereich 40–80°C zusammenfallen und oberhalb 80°C ihre Reihenfolge umkehren^[4]. Es ist daher zu erwarten, daß auch die Reaktionsparameter p_r von verschiedenen Reaktionsserien bei bestimmten Temperaturen gleich groß werden, die Unterschiede der Reaktionsparameter ($p_{r1} - p_{r2}$) oberhalb und unterhalb dieser Temperatur deswegen entgegengesetzte Vorzeichen haben. Diese Temperaturabhängigkeit von Reaktionsparametern läßt sich ebenfalls anhand der radikalischen Halogenabstraktionen im Konkurrenzsystem $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ aufzeigen.



Als lineare „Freie Energie“-Beziehung hat sich hier die Taft-Hancock-Gleichung (b) bewährt^[5]:

$$\lg \frac{k_R}{k_{\text{CH}_3}} = \delta_X \cdot E_s^c \quad (b)$$

Darin sind δ_X ($X = \text{Br}, \text{Cl}$) die Reaktionsparameter und E_s^c die sterischen Substituentenkonstanten für die unterschiedlichen Radikale R^\bullet ^[6].

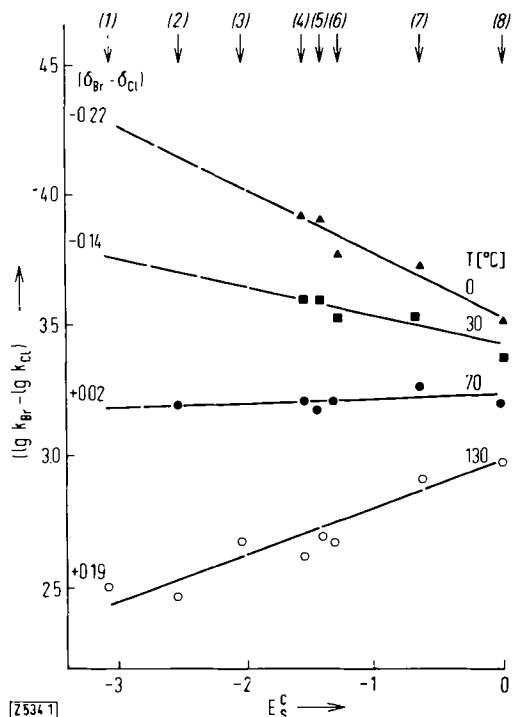
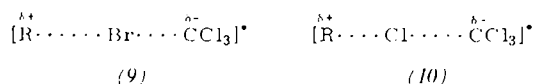


Abb. 1. Abhängigkeit der Reaktivitätsunterschiede ($\lg k_{\text{Br}} - \lg k_{\text{Cl}}$) für die Alkylradikale (1)–(8) von den sterischen E_s^c -Konstanten zwischen 0 und 130°C. (1): $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, (2): $\text{C}_8\text{H}_{17}\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2$, (3): $\text{C}_4\text{H}_9\dot{\text{C}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2$, (4): $\text{c-C}_7\text{H}_{13}$, (5): $\text{c-C}_6\text{H}_{11}$, (6): $2\text{-C}_8\text{H}_{17}$, (7): $1\text{-C}_7\text{H}_{15}$, (8): $\dot{\text{C}}\text{H}_3$.

Die Geraden in Abbildung 1 zeigen, daß im Temperaturbereich von 0 bis 130°C die Radikalselektivitäten ($\lg k_{\text{Br}} - \lg k_{\text{Cl}}$) entsprechend der Taft-Hancock-Gleichung (b) von der Gruppengröße der Radikale (1) bis (8) abhängen. Polare Effekte spielen keine Rolle, obwohl bei diesen radikalischen Substitutionsreaktionen^[7] das elektrophile CCl_3 -Radikal^[8] von den unterschiedlich nucleophilen Alkylradikalen^[9] verdrängt wird. Die Abspaltung des jeweils gleichen CCl_3 -Radikals bei der Brom- und der Chlorabstraktion im Konkurrenzsystem $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ führt zu einer weitgehenden Kompensation der polaren Effekte in den Übergangszuständen (9) und (10)^[10], so daß sich im wesentlichen die unterschiedlichen sterischen Wechselwirkungen der Brom- und Chlorübertragung auf die Radikale (1) bis (8) bemerkbar machen.



Die Steigungen der Geraden in Abbildung 1 geben die Differenzen der Reaktionsparameter ($\delta_{\text{Br}} - \delta_{\text{Cl}}$) an. Ihre entgegengesetzten Vorzeichen bei 0°C [$(\delta_{\text{Br}} - \delta_{\text{Cl}}) = -0.22$] und 130°C [$(\delta_{\text{Br}} - \delta_{\text{Cl}}) = +0.19$] zeigen, daß die Reaktionsparameter δ_{Br} und δ_{Cl} unterschiedlich von der Temperatur abhängen und bei etwa 60°C gleich groß werden. Dies stimmt überein mit der experimentell bestimmten isoselektiven Temperatur (T_{is}), bei der die Radikalselektivitäten im $\text{BrCCl}_3/\text{CCl}_4$ -System zusammenfallen^[11]. Analog den Selektivitäten^[4] führt ein Vergleich der Reaktionsparameter zu falschen Schlußfolgerungen, wenn die isoselektive Temperatur der konkurrierenden Reaktionsserien unterhalb der Meßtemperatur liegt. Die Interpretation von Reaktionsparametern setzt also voraus, daß ihr Temperaturgang mindestens qualitativ bekannt ist.

Eingegangen am 12. Mai,
in veränderter Form am 30. Juni 1976 [Z. 534]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 19067-45-9, (2): 58281-61-1, (3): 22904-47-8
(4): 4566-80-7, (5): 3170-58-9, (6): 3268-43-7
(7): 3356-67-0, (8): 2229-07-4.

- [1] N. B. Chapman u. J. Shorter: Advances in Linear Free Energy Relationships. Plenum Press, London 1972.
- [2] Auf analoge Weise können auch Gleichgewichtskonstanten behandelt werden.
- [3] Als Reaktivitäten sollen die $\lg k$ -Werte definiert werden. Selektivitäten geben die Unterschiede der Reaktivitäten an.
- [4] B. Giese, Angew. Chem. 88, 159 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 173 (1976).
- [5] R. W. Taft in M. S. Newman: Steric Effects in Organic Chemistry. Wiley, New York 1956, Kap. 13; C. K. Hancock, E. A. Meyers u. B. J. Yager, J. Am. Chem. Soc. 83, 4211 (1961).
- [6] T. Fujita, C. Takayama u. M. Nakajima, J. Org. Chem. 38, 1623 (1973).
- [7] K. U. Ingold u. B. P. Roberts: Free-Radical Substitution Reactions. Wiley, New York 1971.
- [8] W. C. Danen in E. S. Huyser: Methods in Free-Radical Chemistry. Vol. 5. Dekker, New York 1974.
- [9] R. W. Henderson u. R. D. Ward, J. Am. Chem. Soc. 96, 7556 (1974); W. A. Pryor u. W. H. Davies, ibid. 96, 7557 (1974); A. A. Zavitsas u. G. M. Hanna, J. Org. Chem. 40, 3782 (1975).
- [10] K. Herwig, P. Lorenz u. C. Rüchardt, Chem. Ber. 108, 1421 (1975).
- [11] B. Giese, Angew. Chem. 88, 161 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 174 (1976).

C-Substitution von Nucleosiden mit Hilfe der Eschenmoserschen Sulfid-Kontraktion^[1]

Von Helmut Vorbrüggen und Konrad Krolkiewicz^[*]

Unter den vielen chemischen Veränderungen von Nucleosiden und Nucleotiden zur Darstellung von biologisch interes-

[*] Dr. H. Vorbrüggen^[*] und K. Krolkiewicz
Forschungslaboratorium der Schering AG Berlin/Bergkamen
Postfach 650311, D-1000 Berlin 65
[*] Korrespondenzautor.