

In β -ThI₃ ist Th(1) kubisch, Th(2) und Th(3) sind quadratisch-antriprismatisch von I-Atomen koordiniert. Die Th—I-Abstände betragen im Mittel 330, 322 bzw. 325 pm und sind denen in ThI₄ (313–329 pm) sowie in ThI₂ (320–322 pm) sehr ähnlich. Durch die Formelschreibweise Th⁴⁺(2e⁻)₂ bzw. Th⁴⁺(e⁻)₃ kann ausgedrückt werden, daß Valenzelektronen in quasi-metallischer Bindung delokalisiert bzw. in Th—Th-Wechselwirkungen engagiert sind. Ersteres trifft für ThI₂ zu, die metallische Leitfähigkeit wurde nachgewiesen. In ThI₃ hingegen sind beide Prinzipien vereint. Fig. 1 zeigt nur das Gerüst der Metallatome. Parallel zu [001] finden wir eine streng äquidistante (366.5 pm) lineare Anordnung von Th-Atomen mit abwechselnd kubischer und quadratisch-antriprismatischer Koordination durch I-Atome. Jeweils auf der Höhe der kubisch koordinierten Metallatome sind die Stränge durch schwach gewellte Th-Ketten als „Querverbindung“ parallel zu [110] und [110] vernetzt. In diesen Ketten alternieren längere (380.0 pm) und äußerst kurze (346.0 pm) Th—Th-Abstände. Die Abstände sind in den Th₂-Hanteln um 4% kürzer als im Th-Metall (360 pm); zwischen den Hantelatomen und den Atomen in der linearen Kette ist die Distanz nur um 5.5% länger und immer noch kürzer als die Th—Th-Abstände im metallisch leitenden ThI₂ (397 pm).

Aus anderen Verbindungen mit Metall-Metall-Wechselwirkungen in Ketten sind die Alternativen äquidistanter oder hantelförmiger Atomanordnung bekannt. Oft findet bei einer kritischen Temperatur ein Übergang von der Delokalisierung zur Lokalisierung der Valenzelektronen statt. Die β -Modifikation von ThI₃ ist ein „Janus“ unter den Verbindungen dieser Art, da ein Teil des Metallgerüsts sich anscheinend in einem Zustand oberhalb, der andere Teil hingegen in einem Zustand unterhalb einer solchen kritischen Temperatur befindet.

Eingegangen am 31. März 1981,
in geänderter Form am 19. Mai 1982 [Z 146]

- [1] a) L. J. Guggenberger, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* 7 (1968) 2257; b) A. Zalkin, J. D. Forrester, D. H. Templeton, *ibid.* 3 (1964) 639.
[2] D. E. Scaife, A. W. Wylie, *J. Chem. Soc.* 1964, 5450.
[3] SYNTeX-R3-Diffraktometer des Kristallographischen Instituts der Universität Karlsruhe, Mo_K α -Strahlung, ω -2 θ -Scan, 910 unabhängige Reflexe im Bereich $\theta \leq 50^\circ$ in den Oktanten hkl , $\bar{h}k\bar{l}$, $h\bar{k}l$ und $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$, empirische Korrektur der Intensitäten nach der ψ -Scan-Methode, Ableitung eines Strukturmodells mit Patterson-Methoden und Verfeinerung der Parameter nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit dem Programmsystem SHELXTL, $R = 6.4\%$.
[4] H. G. von Schnering, *Naturwissenschaften* 53 (1966) 359.
[5] Die Metrik der bisher nicht charakterisierten Modifikation legt eine Verwandtschaft zu den TiI₃-Varianten nahe. Die Intensitätsverteilung der beobachteten Röntgenreflexe läßt sich allerdings nicht auf der Basis solcher Modelle interpretieren.

Phosphonio-vinamidiniumsalze**

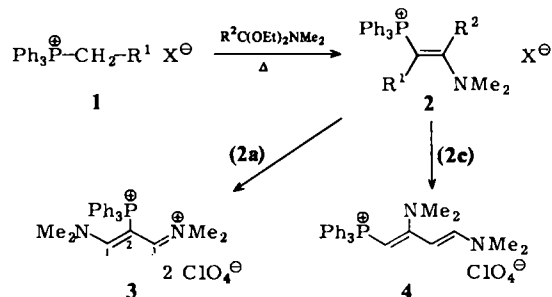
Von Rudolf Gompper*, Eckard Kujath und
Hans-Ulrich Wagner

Professor Hermann Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet

Acceptorreste in 1-Stellung von Vinamidiniumsalzen erhöhen die positive Ladungsdichte an C-3 und steigern gemäß dem Allopolarisationsprinzip die Reaktivität dieser Position gegenüber Nucleophilen^[1]. Als Acceptoren dienen Carbonylgruppen. Wir haben uns nun den kaum unter-

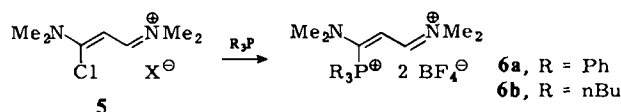
suchten Vinamidiniumsalzen mit kationischen Substituenten zugewandt; Phosphonio-vinamidiniumsalze waren bisher unbekannt.

Entsprechend der Herstellung von Vinamidiniumsalzen aus β -Aminovinylketonen sollten 2-Phosphonio-vinamidiniumsalze aus β -Dialkylaminovinylphosphoniumsalzen 2^[2] zugänglich sein. Man erhält sie überraschend glatt aus den „nichtaktivierten“ Phosphoniumsalzen 1^[3] durch Erhitzen ($\approx 130^\circ\text{C}$) mit Amidacetalen (2a, 92%, Fp = 153–156 $^\circ\text{C}$; 2c, 74%, Fp = 268–269 $^\circ\text{C}$). Einwirkung von Dimethylformamid-Phosphorylchlorid/NaClO₄ auf 2a bei 60–70 $^\circ\text{C}$ ergibt das gesuchte 2-Phosphonio-vinamidiniumsalz 3 (82%, Fp = 233–234 $^\circ\text{C}$, UV/VIS (CHCl₃): λ_{max} = 327.5 nm). 2c reagiert nicht an C-1, sondern an der Methylgruppe zu einem 1-Phosphoniomethyl-vinamidiniumsalz, das sich mit Soda in das Phosphoniumsalz 4 umwandeln läßt.

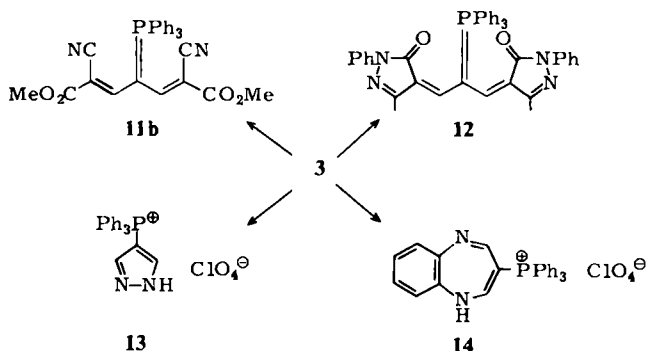


a, R¹ = R² = H, X = Br; c, R¹ = H, R² = CH₃, X = I

Die 1-Phosphonio-vinamidiniumsalze 6 (6a: 31%, Fp = 230–232 $^\circ\text{C}$, λ_{max} (CH₂Cl₂) = 375 nm; 6b: 56%, Fp = 130 $^\circ\text{C}$, λ_{max} (CH₂Cl₂) = 375 nm) erhält man aus dem Vinamidiniumsalz 5 durch Erhitzen mit Phosphanen in Ethanol in Gegenwart von NaBF₄. 1-Pyridinio-vinamidiniumsalze sind analog erhältlich. – Es ist erwähnenswert, daß 6 im UV/VIS längerwellig absorbiert als 3 und beide längerwellig als die Stammverbindung (λ_{max} = 312.5 nm). Andere Acceptorreste wie 1-Ethoxycarbonyl und 1-Pyridinio (λ_{max} = 327 bzw. 320 nm) rufen keine derartig langwellige Absorption hervor.



Das 2-Phosphonio-vinamidiniumsalz 3 setzt sich mit zahlreichen Nucleophilen um. Schema 1 zeigt Beispiele.

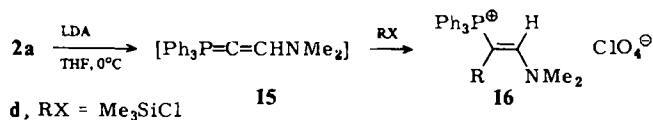


Schema 1 (Auszug). 3 + Methylcyanacetat (KOH, MeOH, Rückfluß) → 11b (90%, Fp = 219–223 $^\circ\text{C}$, λ_{max} (CH₂Cl₂) = 438 nm); 3 + Methylphenylpyrazolon (NaH, THF, 20 $^\circ\text{C}$) → 12 (32%, Fp = 270–272 $^\circ\text{C}$, λ_{max} (CH₂Cl₂) = 510 nm). Die Verbindungen 12 liegen als innere Salze vor. 3 + Hydrazin (Acetonitril) → 13 (78%, Fp = 240–245 $^\circ\text{C}$); 3 + o-Phenyldiamin (Acetonitril, $\approx 80^\circ\text{C}$) → 14 (71%, Fp > 360 $^\circ\text{C}$).

[*] Prof. Dr. R. Gompper, E. Kujath, Dr. H.-U. Wagner
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

2a, ein nur schwaches Nucleophil, bildet mit Lithiumdiisopropylamid das „Phosphaallen-Ylid“ **15** (vgl. ^[4]), das in situ mit vielen Elektrophilen zu **16** reagiert (Beispiel: **16d**, 78%, Fp = 202–203 °C).



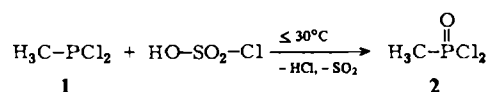
Eingegangen am 16. Februar 1982 [Z 143]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1302–1308

- [1] R. Gompper, R. Sobotta, *Angew. Chem.* 90 (1978) 808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 760.
[2] E. Schweizer, M. A. Calcagno, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2641.
[3] Umsetzungen von **1**, R' = Aryl, CO₂Me vgl. R. F. Abdulla, R. S. Brinkmeyer, *Tetrahedron* 35 (1979) 1675.
[4] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 89 (1977) 361; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 349; H. J. Bestmann, K. Roth, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1681. – Anmerkung bei der Korrektur: Das Phosphaallen-Ylid **15** ist erstmals von H. J. Bestmann und G. Schmid (G. Schmid, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1974) hergestellt worden (H. J. Bestmann, persönliche Mitteilung).

Schwefelsäurederivate als attraktive Oxidationsmittel für Phosphor(III)-Verbindungen

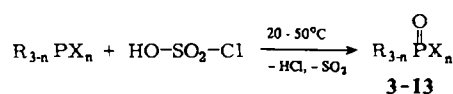
Von Jürgen Große*, Werner Pieper und Hubert Neumaier
Professor Klaus Weissmerl zum 60. Geburtstag gewidmet

Dichlor(methyl)phosphan **1** ist von großer Bedeutung für die Organophosphorchemie^[1]. Die Oxidation von **1** zu Methanphosphonsäuredichlorid **2**, einem vielseitigen Zwischenprodukt für phosphororganische Synthesen, war aber bisher nicht befriedigend gelöst.



Den bekannten Methoden überlegen erwies sich die Oxidation von **1** mit Chloroschwefelsäure^[1,5]. Die exotherme Reaktion springt bei Zutropfen der Reaktanden, gegebenenfalls in vorgelegtes **2**, bei Raumtemperatur spontan unter lebhafter Gasentwicklung an. Nach Entfernen der gelösten gasförmigen Reaktionsprodukte im Vakuum verbleibt hochreines **2** (Gehalt > 99% GC) in praktisch quantitativer Ausbeute bezogen auf Chloroschwefelsäure. Eine Reinigung durch Destillation ist nicht erforderlich.

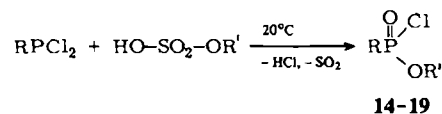
Chloroschwefelsäure kann mit sehr gutem Erfolg auch zur Oxidation anderer Phosphor(III)-Derivate zu **3–13** verwendet werden^[5]. Besonders gute Ergebnisse erzielt man bei Verbindungen mit R = Alkyl, Aryl; X = Cl; n = 1 und 2 (Produktgehalt nach Entgasung im Vakuum 90 bis 99%; Ausbeuten nach Destillation ≥ 95%).



R = Alkyl, Aryl, OR', SR''; X = Halogen; n = 0–3

[*] Dr. J. Große, Dr. W. Pieper, Dr. H. Neumaier
Hoechst AG, Werk Knapsack
Postfach 29 02, D-5030 Hürth

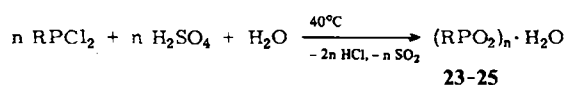
Schwefelsäuremonoester eignen sich zur Oxidation von Dichlor(organo)phosphanen^[8] zu Chlorophosphonsäureestern **14–19**.



R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅; R' = Alkyl, Aryl

Die Ausbeuten betragen bis 60%. Hierbei wird außer der Oxidation des Phosphors ein Chloratom durch eine Estergruppe ersetzt.

Schwefelsäure kann ebenfalls als Oxidationsmittel verwendet werden. Die Oxidation von Dichlor(organo)phosphanen in Ethern mit conc. Schwefelsäure führt in hohen Ausbeuten zu Gemischen von kondensierten Phosphonsäuren **23–25**^[9].



R = CH₃, C₂H₅, C₆H₅

Die Kettenlänge n ist durch den Anteil an Wasser zu beeinflussen.

Eingegangen am 16. März 1982 [Z 133]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1289–1301

- [1] K. Weissmerl, H.-J. Kleiner, M. Finke, U.-H. Felcht, *Angew. Chem.* 93 (1981) 256; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 223.
[5] J. Große, DOS 3033957 (1981), Hoechst AG.
[8] J. Große, W. Pieper, DOS 3 120069 (1982), Hoechst AG.
[9] J. Große, W. Pieper, Patentanmeldung eingereicht, Hoechst AG.

3β-2',3'-Didesoxy-α,L-rhamnopyranoside von Cardenoliden**

Von Ulrich Stache*, Kurt Radscheit, Werner Haede und Werner Fritsch

Professor Klaus Weissmerl zum 60. Geburtstag gewidmet

Früher hatten wir aus 3,4-Di-O-acetyl-1,2,6-tridesoxy-L-arabino-1-hexenopyranose (Diacetyl-L-rhamnal) und Cardenolid-aglyconen, z. B. 3β,14-Dihydroxy-5β,14β-card-20(22)-enolid (Digitoxigenin), nach dem „Glykalverfahren“ von Ferrier et al.^[1] eine Reihe von positiv inotrop wirksamen^[3] 3β-(2',3'-Didehydro-2',3'-didesoxy-α-L-rhamnopyranosyloxy)-cardenoliden^[2a] synthetisiert; sie hydrolysieren wegen der 2',3'-Doppelbindung im Zuckerteil bereits bei pH = 5, so daß sie als Herzglycosid-Therapeutica ungeeignet sind. Die Hydrierung der 2',3'-Doppelbindung sollte eine bessere Säurestabilität der glycosidischen Verknüpfung mit sich bringen.

Bei der katalytischen Hydrierung von **1a**^[2a] – Pd/CaCO₃ (10%), C₂H₅OH, 760 Torr, 20 °C; 92% Ausbeute nach Abfiltrieren des Katalysators, Einengen und Umkristallisieren aus Ethanol – wird regioselektiv die 2',3'-Doppelbindung im Glycosidteil reduziert. Die 20(22)-Doppelbindung des

[*] Dr. U. Stache, Dr. K. Radscheit, Dr. W. Haede, Dr. W. Fritsch
Hoechst Aktiengesellschaft
D-6230 Frankfurt am Main 80

[**] Herstellung von ungesättigten Lactonen der Steroidreihe, 13. Mitteilung. – 12. Mitteilung: U. Stache, K. Radscheit, W. Haede, W. Fritsch, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 342.