

trischen Fünfringen [charakteristische Banden bei 779/793 cm^{-1} (γ_{CH}), 841 cm^{-1} , 1007 cm^{-1} (δ_{CH}), 1447 cm^{-1} (ω_{CC}), 3100 cm^{-1} (ν_{CH})]. Aus der Lage und Intensität der Banden sowie aus dem Fehlen einer deutlichen Absorption bei 1100 cm^{-1} läßt sich auf einen stark ionischen Charakter der Bindung zwischen dem Metall und den Cyclopentadienyl-Resten schließen.

Eingegangen am 7. August 1965 [Z 47]

IR-Spektroskopische Untersuchungen an Triphenylphosphinmethylenen

Von Prof. Dr. W. Lüttke und Dipl.-Chem. K. Wilhelm

Organisch-Chemisches Institut der Universität Göttingen

Für das Verständnis der Wittig-Reaktion ist es wichtig, den Bindungszustand der Triphenylphosphinmethylen zu kennen, wobei vor allem interessiert, ob die Substanz besser durch die Ylenformel (1) oder durch die Ylidformel (2) beschrieben wird. Der Bindungszustand der Phosphor-Methy-



lenkohlenstoff-Bindung sollte sich aus der Lage der P-C-Valenzfrequenz im Schwingungsspektrum des Triphenylphosphinmethylen im Vergleich zu derjenigen des Triphenylmethylphosphonium-Ions (P-CH₃-Einfachbindung) zu erkennen geben.

Wir haben die IR-Spektren von Triphenylmethylphosphonium-jodid (3), Triphenylphosphinmethylen (4), Triphenylphenacylphosphonium-bromid (5) und Triphenylphosphinbenzoylmethylen (6) untersucht. Um in der Vielzahl der Banden [(4) hat 37 Atome und somit 105 Normalschwingungen] die P-C-Valenzfrequenz zu erkennen, wurden die Verbindungen (3)–(6) in der Methylengruppe mit ¹³C oder D markiert. Dadurch werden die Frequenzen derjenigen Schwingungen, bei denen sich die markierten Atome nennenswert mitbewegen, verschoben, während die Frequenzen aller übrigen Schwingungen des Moleküls praktisch konstant bleiben [1]. Die markierten Verbindungen wurden in kristalliner Form dargestellt und unter sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß als Suspension in Nujol spektroskopiert. Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse.

Aus diesen Daten geht hervor, daß der Bindungsgrad der Phosphinmethylen (4) und (6) nur wenig höher liegt als der

Tabelle 1. P-C-Valenzfrequenzen [cm^{-1}] der Verbindungen (3)–(6).

		¹² C	¹³ C	D
(3)	$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}\text{CH}_3\text{J}^{\ominus}$	787	776	763
(4)	Ph_3PCH_2	899	884	832
(5)	$\text{Ph}_3\text{P}^{\oplus}-\text{CH}_2-\text{CO}-\text{PhBr}^{\ominus}$	823	—	784
(6)	$\text{Ph}_3\text{PCH}-\text{CO}-\text{Ph}$	887	857	?

Tabelle 2. Valenzfrequenzen [cm^{-1}] von Verbindungen mit Einfach- oder Doppelbindungen zwischen Phosphor und Sauerstoff, Stickstoff oder Kohlenstoff.

	X = O [2]	X = NH [3]	X = CH ₂
P=X	1270–1170	1350–1200	900
	X = OH [4]	X = NH ₂ [5]	X = CH ₃
P-X	950–1000	870–750	790–775

Bindungsgrad der entsprechenden quartären Salze (3) und (5).

Für P-O- und P-N-Valenzschwingungen findet man sehr große Unterschiede zwischen Verbindungen mit Einfach- und Doppelbindungen im Gegensatz zu den P-C-Valenzschwingungen (Tabelle 2). Der auffällig geringe Frequenzunterschied zwischen den P-C-Valenzschwingungen der Phosphinmethylen und der entsprechenden quartären Salze zeigt, daß die Phosphor-Methylenkohlenstoff-Bindung in den Phosphinmethylenen nur einen recht geringen Doppelbindungscharakter haben kann. Mit der Formel für den zweiatomigen harmonischen Oszillator berechnet man aus den P-C-Valenzfrequenzen folgende Kraftkonstanten: (3): 3,6 $\text{mdyn}/\text{\AA}$, (4): 4,9 $\text{mdyn}/\text{\AA}$. An Hand der von H. Siebert [6] angegebenen Regeln ergibt sich daraus für (4) in grober Abschätzung ein Bindungsgrad von etwa 1,3. Kennzeichnet man die Phosphinmethylen also durch Mesomerie zwischen der Ylenform (1) und der Ylidform (2), so überwiegt nach dem schwingungsspektroskopischen Befund die Ylidform (2).

Eingegangen am 2. August 1965 [Z 43]

- [1] R. Kübler, W. Lüttke u. S. Weckherlin, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 650 (1960); S. Weckherlin u. W. Lüttke, ibid. 64, 1228 (1960); R. Kübler u. W. Lüttke, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 2 (1963); S. Weckherlin u. W. Lüttke, Tetrahedron Letters 1964, 1711; G. Schroeder, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1964.
- [2] M. Halman u. S. Pinchas, J. chem. Soc. (London) 1958, 3264.
- [3] W. Wiegräbe, Dissertation, Universität München, 1964.
- [4] L. C. Thomas u. R. A. Chittenden, Spectrochim. Acta 20, 467 (1964).
- [5] H. Sisler u. N. L. Smith, J. org. Chemistry 26, 611 (1961).
- [6] H. Siebert, Z. anorg. allg. Chem. 273, 170 (1953).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Oxydation in der organischen Chemie

Am 23. und 24. März 1965 fand im Manchester College of Science and Technology ein Symposium über Oxydationen in der organischen Chemie statt. Die Beiträge stammten hauptsächlich aus der Industrie.

Aus den Vorträgen:

Oxydation mit Koordinationsverbindungen

J. P. Candlin, G. A. Gamlen und J. K. MacKay, Runcorn, Cheshire (England)

Bedingung für einen Elektronenübergang von oder zu einem Metallion ist die Erhaltung der Energie. So muß z. B. die Energie, die zur Umlagerung des Komplexes aufgebracht wird, damit ein Elektronenübergang stattfinden kann, wieder

bei der Einstellung des Endzustandes freigesetzt werden. Diese Bedingung wird in Lösung, wegen der großen Zahl an möglichen Energieniveaus, leicht erfüllt. Das Elektron, welches übertragen wird, muß sich in einem von den anderen Elektronen des Systems ungestörten, meist einem angeregten Zustand befinden.

Wenn elektronegative Liganden die Elektronen der koordinativen σ -Bindung stark beanspruchen, kann das Zentralatom Elektronen von außen aufnehmen, wodurch die niedrige Valenzstufe stabilisiert wird.

Besonders wirkungsvoll ist jedoch die Übernahme von Elektronen in unbesetzte oder antibindende Orbitale. Je niedriger die Energie des unbesetzten Orbitals am Liganden ist, desto stärker ist die Elektronenübernahme. So stabilisieren elektronegative Liganden mit unbesetzten Orbitalen des π -Typs, z. B. CO und PF₃, niedrige Valenzstufen besonders gut.

Eine dritte Art von Liganden, z. B. OH^- , F^- und H_2O , kann weitere sp-Elektronen in unbesetzte Bahnen des Metalls abgeben und so die Elektronenladung am Metall verändern. Die hohe Elektronenzahl am Zentralatom bedingt eine leichte Elektronenabgabe an Oxydationsmittel, wodurch jetzt die hohe Oxydationsstufe stabilisiert wird.

Es gibt auch Liganden, welche sowohl die niedrigen als auch die höheren Oxydationsstufen stabilisieren. $\text{o-C}_6\text{H}_4[\text{As}(\text{CH}_3)_2]_2$ z. B. bildet Komplexe mit einer höheren Koordinationszahl als durch die Regel von der effektiven Atomzahl bestimmt ist. Die überschüssigen Elektronen können leicht durch Oxydation entfernt werden. Eine andere Gruppe sind Heterocyklen, deren leicht polarisierbares π -Elektronensystem sowohl Elektronen an das Metall abgeben als auch von diesem aufnehmen kann.

Auch die Elektronenstruktur des Metalls ist für das Auftreten stabiler Oxydationsstufen maßgebend. Nach der Ligandenfeldtheorie spalten die fünffach entarteten d-Orbitale bei oktaedrischen Komplexen unter dem Einfluß des Ligandenfelds in drei Orbitale niedrigerer und zwei Orbitale höherer Energie auf, so daß sich beim Co(II) ein und beim Ni(II) zwei ungepaarte Elektronen auf den Bahnen höherer Energie befinden und bei Vorhandensein eines genügend starken Ligandenfelds leicht abgegeben werden können. Als stabile Oxydationsstufen entstehen Co(III) , Ni(III) und sogar Ni(IV) . Fe(III) ist unter dem Einfluß des starken Ligandenfelds von CN^- ein starkes Oxydationsmittel, da die Orbitale niedriger Energie nur mit fünf Elektronen besetzt sind und leicht ein weiteres aufnehmen können.

Ein Beispiel für die Anwendung dieser Überlegungen ist die Lufttrocknung eines Sojaöl-Alkydfilms in Gegenwart eines $\text{Co(II)-o-Phenanthrolin-Komplexes (1:2)}$, der O_2 zur Hyperoxydstufe (O_2^-) reduzieren kann. (O_2^-) besetzt eine freie Koordinationsstelle und leitet die radikalische Vernetzung des Harzes ein. Der Sauerstoff wird dabei zur Peroxydstufe (O_2^{2-}) reduziert. Das Peroxyd reduziert das zuerst gebildete Co(III) wieder zu Co(II) . Die Katalyse durch Co(II) wird durch ein drittes Mol o-Phenanthrolin unterbunden. In Gegenwart eines Liganden mit niedrigerer Feldstärke kann die Oxydation zum Co(III) unter Bildung der Hyperoxyds nicht stattfinden. Liganden höherer Feldstärke (z. B. CN^-) verhindern die Reduktion zu Co(II) . Die Wahl des Liganden geeigneter Feldstärke ist also für solche katalytischen Prozesse und vor allem auch bei biochemischen Reaktionen von entscheidender Bedeutung.

Olefin-Oxydation mit Palladiumchlorid [1]

J. Smidt, W. Hafner, R. Jira, A. Sabel, J. Sedlmeier und R. Sieber, München

Die Oxydation von Olefinen mit Palladiumchlorid zu Carbonylverbindungen verläuft über Olefin-Palladiumchlorid-Komplexe. Der die Hydrolyse dieses Komplexes einleitende Schritt besteht, wie kinetische Untersuchungen zeigen, in einer intramolekularen Reaktion des komplexgebundenen Olefins mit einem Hydroxyd-Liganden des Palladiums. Analoge Reaktionen dürften die Bildung von Vinylacetat und Isopropenylacetat aus Äthylen bzw. Propylen und Essigsäure sowie die Bildung von Vinylchlorid durch thermische Zersetzung von $\text{K}[\text{C}_2\text{H}_4\text{PtCl}_3]$ sein. Neben der Olefin-Oxydation über Olefin-Komplexe verdient noch die Oxydation über π -Allylkomplexe Beachtung; manchmal (z. B. bei Isobutylen oder Allylhalogeniden) ist dies der bevorzugte Weg. Er führt in wasserfreiem Medium zu Allylverbindungen (z. B. Allylchlorid, Allylacetat), in wasserhaltigem zu ungesättigten Carbonylverbindungen (z. B. Acrolein und Homologen).

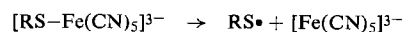
Die Carbonylierung von Olefinen in Gegenwart von Palladiumchlorid führt ebenfalls über Olefin- oder π -Allylkomplexe. Die Produkte sind wegen der geringen Nucleophilie des Kohlenmonoxyds nicht so einheitlich wie bei der Olefin-Oxydation.

[1] Vgl. auch J. Smidt et al., Angew. Chem. 71, 176 (1956); 74, 93 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 80 (1962).

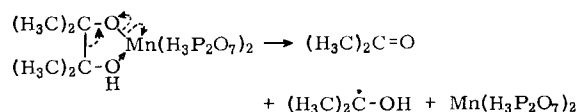
Oxydation organischer Verbindungen mit Übergangsmetallionen

W. A. Waters, Oxford (England)

Voraussetzung für viele Oxydationen mit Ionen der Übergangsmetalle ist die zwischenzeitliche Substitution eines Liganden des Übergangsmetallions durch das zu oxydierende Molekül, um den Elektronenübergang zu ermöglichen oder zu erleichtern. So wird die Oxydation von Thiolen zu Disulfiden mit $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ durch vorhergehende Substitution eines CN^- -Ions durch einen Sulfidrest, der ein Elektron unter Bildung eines Sulfidradikals an das Fe(III) abgibt, einem direkten Elektronenübergang durch die CN -Hülle vorgezogen.



Vielfach sind auch sterische Gegebenheiten Voraussetzung für eine Reaktion. Einwertige Alkohole werden von $\text{Mn}(\text{H}_3\text{P}_2\text{O}_7)_3$ nicht angegriffen, Pinakol wird dagegen leicht zu Aceton oxydiert. Die Reaktion verläuft über ein Chelat.



(Die gestrichelten Pfeile kennzeichnen den Übergang eines Elektrons). Weitere Beispiele für Oxydationen mit Oxo-metallaten, bei denen eine intermediäre Bindung zwischen dem organischen Molekül und dem Metallation nachgewiesen ist, sind:

Die Oxydation von Benzaldehyd zu Benzoesäure und von Olefinen zu Glykolen mit Permanganat, die Oxydation von Alkoholen zu Aldehyden mit HCrO_4^- sowie die Oxydation von Cyclohexanol mit $[\text{V}(\text{OH})_3]^{2+}$. Bei diesen Reaktionen treten esterartige Zwischenstufen auf. Bei Einelektronenübergängen wie $\text{Mn(VII)} \rightarrow \text{Mn(VI)}$ und Vanadin(V) \rightarrow Vanadin(IV) entstehen häufig intermediär Radikale.

Die aktive Form des $\text{Co}(\text{ClO}_4)_3$ ist das Kation $[(\text{HO})\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, welches primäre, sekundäre und tertiäre Alkohole sowie Carbonsäuren und aromatische Kohlenwasserstoffe oxydiert. Es werden Produkte gebildet, wie sie auch bei anderen Radikalreaktionen, z. B. Kolbe-Synthese, Sandmeyer-Reaktion, entstehen.

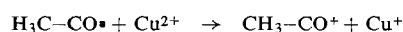
Oxydation organischer Verbindungen mit Sauerstoff in flüssiger Phase

T. H. Twigg, Epsom, Surrey (England)

Nach einem Radikalkettenmechanismus werden als primäre Oxydationsprodukte meist Hydroperoxyde gebildet, welche verschiedenartig weiterreagieren können:



Technisch wichtig ist die Bildung von Cumolhydroperoxyd. Bei der Acetaldehyd-Oxydation entsteht als „Hydroperoxyd“ Peressigsäure, welche mit weiterem Acetaldehyd den Hydroxyperester bildet. Aus der Gleichgewichtsmischung der drei Verbindungen kann Peressigsäure erhalten werden. Unter der katalytischen Einwirkung von Schwermetallsalzen lagert sich der Hydroxyperester nichtradikalisch zu zwei Mol Essigsäure um. Mit größeren Mengen an Metallsalzen, besonders Kupfersalzen, wird Essigsäureanhydrid gebildet.



Ketone reagieren langsamer als Aldehyde und bilden nach dem allgemeinen Schema Hydroperoxyde, welche sich häufig zu Säuren und Aldehyden oder Ketonen umlagern. Ketone, insbesondere aber Aldehyde, werden weiter oxydiert.