

Struktur, Darstellung und Reaktionen von Cyclopolyphosphinen

Dr. Ludwig Maier

Monsanto Research SA, Zürich, Schweiz

Inhaltsverzeichnis

I. Einleitung	1
II. Physikalische Eigenschaften und Struktur der Cyclopolyphosphine	2
1. Historisches	2
2. Struktur der Cyclopolyphosphine	5
3. Struktur der Schwefel- und Selen-Addukte von Cyclopolyphosphinen	21
4. Spektroskopische Daten der Cyclopolyphosphine	23
5. Thermische Stabilität der Cyclopolyphosphine	25
III. Darstellung von aliphatisch und aromatisch substituierten Cyclopolyphosphinen	25
1. CF_3 -substituierte Cyclopolyphosphine	25
2. Aliphatisch substituierte Cyclopolyphosphine	29
3. Aromatisch substituierte Cyclopolyphosphine	37
4. Herstellung von polycyclischen Polyphosphinen	39
IV. Reaktionen der Cyclopolyphosphine	40
1. Hydrolyse	40
2. Oxydation	42
3. Sulfurierung	42
4. Selenierung	44
5. Metallierung	45
6. Halogenierung	47
7. Quartärnisierung	49
8. Komplexbildung	50
9. Reaktionen mit Phosphinen und Aminen. Ringerweiterung und Ringverengung	53
10. Verschiedene Reaktionen mit „Phosphiniden“ als Zwischenprodukt	54
11. Anwendung der Cyclopolyphosphine	57
V. Literatur	57

I. Einleitung

„Phosphobenzol“, das erste Cyclopolyphosphin, wurde schon vor 90 Jahren beschrieben. Die Strukturaufklärung dieser Verbindung gelang 1964. Auch der Nachweis, daß phenylsubstituierte Cyclopolyphosphine in verschiedenen Ringgrößen aufzutreten vermögen, wurde erst in den

letzten Jahren erbracht. Und kürzlich konnte gezeigt werden, daß auch andere aromatisch substituierte Cyclopolyphosphine in verschiedenen Ringgrößen vorkommen. Inzwischen mehren sich die Anzeichen, daß die aliphatisch substituierten Cyclopolyphosphine ($R = \text{Äthyl und länger-kettig}$), bei denen früher reine Phosphor-Vierringstruktur angenommen wurde, bei allen Herstellungsmethoden als Gemische an Phosphorvier- und Phosphorfünfring anfallen.

Es ist das Ziel dieses Artikels, die heute als gültig anerkannten Strukturen der einzelnen Cyclopolyphosphine klar herauszustellen und dann Methoden zu ihrer Herstellung, sowie ihre Reaktionen zu beschreiben. Da besonders bezüglich der Struktur der Cyclopolyphosphine große Verwirrung und Unstimmigkeit in der Literatur herrscht, ist es angebracht, diesen Punkt zuerst zu besprechen.

Einzelne Aspekte der Cyclopolyphosphin-Chemie waren schon früher Gegenstand zusammenfassender Artikel (6, 12, 24, 57, 58, 86, 97, 105, 122). Hier wird versucht, die Literatur über das Gebiet der Cyclopolyphosphine vollständig bis Ende Dezember 1966 zu behandeln. Über die Benennung dieser Verbindungsklasse herrscht heute noch keine allgemeine Übereinstimmung. Mit Ausnahme von drei Artikeln, die diese Verbindungsklasse als „Cyclopolyphosphane“ bezeichnen, wurde in allen anderen Artikeln die Bezeichnung Cyclopolyphosphine verwendet. Die Nomenklatur-Kommission der American Chemical Society (5) reservierte die Bezeichnung Cyclopolyphosphane für diese Verbindungsklasse, doch wurde darüber noch nicht endgültig entschieden. Chemical Abstracts führt diese Verbindungen unter „Tetraphosphetane“ auf. Wir haben in diesem Aufsatz die heute gebräuchlichste Bezeichnung „Cyclopolyphosphine“ beibehalten. Diese Benennung steht nicht im Widerspruch mit „Richtsätze für die Nomenklatur der Anorganischen Chemie“ (104), die diese Verbindungsklasse zwar nicht aufführen, aber für P_2H_4 den Namen Diphosphin gutheißen. Als Abkürzungen werden benützt: $Me = CH_3$, $Et = C_2H_5$, $n\text{-Pr} = n\text{-C}_3H_7$, $n\text{-Bu} = n\text{-C}_4H_9$, $iso\text{-Bu} = iso\text{-C}_4H_9$, $Ph = C_6H_5$.

II. Physikalische Eigenschaften und Struktur der Cyclopolyphosphine

1. Historisches

1877 erhielten Köhler und Michaelis (71) bei der Wechselwirkung zwischen Phenylphosphin (10 g) und Phenyldichlorphosphin (16 g) ein gelbes Produkt der empirischen Formel C_6H_5P und $Fp = 150^\circ C$ (Form A), das sie in Analogie zum Azobenzol Phosphobenzol bezeichneten und so formulierten,

$C_6H_5P-PC_6H_5$. Erst 65 Jahre später (1952) wiederholten *Weil, Prijs* und *Erlenmeyer* (119) diesen Versuch und isolierten bei Verwendung von 0,37 g Phenylphosphin und 0,6 g Phenylchlorphosphin farblose Kristalle vom $F_p = 171^\circ C$ (Kofler-Block) oder $193^\circ C$ (Form B) (im geschlossenen Röhrchen). Die Unterschiede in Farbe und F_p im Vergleich zum früher hergestellten Produkt führten sie auf die größere Reinheit der verwendeten Ausgangsmaterialien zurück. Eine Molekulargewichtsbestimmung in Campher ergab den der dimeren Form, $C_{12}H_{10}P_2=PC_6H_5$, entsprechenden Wert (gef.: 198; ber. für $C_{12}H_{10}P_2$: 216). Fünf Jahre später (1957)¹ arbeiteten *Reesor* und *Wright* (103) diese Versuche nach. Für das Präparat, dargestellt nach *Köhler* und *Michaelis* (71), fanden sie einen F_p von 154 bis $156^\circ C$ und ein Molekulargewicht von 206 (isopiestic, in CS_2). Bei genauer Einhaltung der Arbeitsvorschrift von *Weil et al.* (119) erhielten sie ebenfalls ein farbloses Produkt vom $F_p = 193^\circ C$. Dieses Präparat zeigte aber ein Molekulargewicht von 402 (isopiestic, in CS_2 ; ber. für tetramer $C_{24}H_{20}P_4$: 432). Auf Grund dieser Ergebnisse kamen sie zu dem Schluß, daß Verbindung A vom $F_p = 150^\circ C$ dimer sei, dagegen Verbindung B vom $F_p = 193^\circ C$ tetramer. Erstaunlicherweise erhielten sie jedoch bei einem 6fachen Ansatz nach *Weil et al.* (119) ein bei 252 – $256^\circ C$ (Form C) schmelzendes Produkt, dessen Molekulargewicht wegen der Unlöslichkeit nicht bestimmt werden konnte. Sie hielten diesen Stoff für ein polymeres Produkt der Zusammensetzung $(C_6H_5P)_x$. Interessant ist ihre Beobachtung, daß die Formen B ($F_p = 193^\circ C$) und C ($F_p = 252$ – $256^\circ C$) nach einmaligem Schmelzen und Wiederfestwerden einheitlich zwischen 149 bis $155^\circ C$ schmolzen. Ihrer Ansicht nach hatte eine Depolymerisation der höhermolekularen Formen in die niedrigmolekulare des Phosphobenzols (A) stattgefunden. Fast gleichzeitig und unabhängig davon (1956)² kamen *Kuchen* und *Buchwald* (73, 74) jedoch zu einem ganz anderen Resultat. Sie identifizierten die Verbindung A vom $F_p = 150,5^\circ C$, hergestellt aus Phenylphosphin und Phenylchlorphosphin in Äther, durch 14 Molekulargewichtsbestimmungen in sechs verschiedenen Lösungsmitteln (ebullioskopisch und kryoskopisch) als Tetraphenylcyclotetraphosphin, $(C_6H_5P)_4$ (Mol.-Gew. gef.: 439 ± 25 (14 Best.); ber. für $C_{24}H_{20}P_4$: 432). Die in Campher bestimmten Werte wiesen einen Gang auf. Daraus wurde auf thermische Zersetzung in diesem Lösungsmittel geschlossen.

Zu dieser Zeit erschien auch die erste Arbeit (1957)³ über CF_3 -substituierte Phosphor-Ringverbindungen. *Mahler* und *Burg* (81, 82) erhielten bei der Umsetzung von CF_3PJ_2 mit Quecksilber, sowie bei den thermischen Zersetzungen von $(CF_3)_2P-P(CF_3)_2$ und $(CF_3)_2PH$ sowohl Tetrakis(trifluormethyl)-cyclotetraphosphin als auch Pentakis(trifluormethyl)-cyclopentaphosphin. Die Struktur dieser Verbindungen wurde 1961 und 1962 von *Spencer* und *Lipscomb* (113), sowie von *Palenik* und *Donohue* (98) durch Röntgenstrukturanalyse vollständig bestätigt.

Ab 1958 erscheinen Publikationen über Cyclopolyphosphine in rascher Folge. So wird das von *Kuchen* und *Buchwald* (74) für Phosphobenzol Form A in Lösung gefundene Molekulargewicht wiederholt bestätigt (99 (in $CHBr_3$), 52 (isopiestic in Et_2O , CS_2 , CH_2Cl_2 und $CHCl_3$, kryoskopisch in C_6H_6 und ebullioskopisch in C_6H_6), 122 (kryoskopisch in C_6H_6) (26)). 1959 wird von

¹ Eingereicht am 18. 10. 1956.

² Eingereicht am 27. 11. 1956.

³ Eingereicht am 21. 11. 1956.

Kulakova, Zinov'ev und Soborovskii (77) das erste aliphatisch substituierte Cyclopolyphosphin, nämlich Pentamethyl-cyclopentaphosphin, als thermisches Zersetzungsprodukt von CH_3PF_2 isoliert. Kurz darauf (1960) wird die zuerst von Köhler und Michaelis (71) beschriebene Methode zur Herstellung von Phosphobenzol (Form A) von Issleib, Mitcherling und Seidel (67, 68) auf die Herstellung aliphatisch substituierter Cyclopolyphosphine ausgedehnt. Zu diesem Zeitpunkt (1963) erscheinen zwei zusammenfassende Artikel, die auch das Gebiet der Cyclopolyphosphine behandeln. Bezüglich des Phosphobenzols wird hierin folgendes vermerkt: „Die Beziehung zwischen den bei 173°C (geschlossenes Rohr 193°C) und 252–256°C schmelzenden Formen und dem cyclischen Tetramer ist unbekannt“ (86). „Zweifelloos ist noch nicht das letzte Wort über diese Verbindungen gesagt worden“ (58). Noch vor Publikation dieser Artikel reichten Henderson, Epstein und Seichter eine Arbeit ein (52)⁴, in der die Darstellung einer Reihe neuer Cyclopolyphosphine, unter anderem durch zwei neue Methoden, nämlich durch Abspaltung von Wasser aus primären Phosphinoxiden und durch Reduktion von Alkyl- oder Aryldichlorphosphinen mit Magnesium, beschrieben wurde. Außerdem wurde auch zum Problem der Molekülgröße der Formen A und B des Phenyl-cyclopolyphosphines Stellung genommen. Aus Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln (isopiestic, kryoskopisch und ebullioskopisch: gef. für A 402; für B 441, ber. für Tetramer 432), aus den Ultraviolett-, Infrarot- und Ramanspektren, den kernmagnetischen Resonanzspektren und aus massenspektroskopischen Daten wurde geschlossen, daß sowohl Form A, wie auch B tetramer, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_4$, mit Phosphorvierringstruktur sind. Die Befunde, daß A und B in Lösung ein verschiedenes Protonenresonanzspektrum zeigten, und daß auch beim Animpfen einer Lösung von B mit A immer B und vice versa erhalten wurde, wurden dahingehend gedeutet, daß A und B sowohl in Lösung wie auch im festen Zustand verschieden sind, und daher stereoisomer sein müssen. Es wurde vorgeschlagen, die Formen A und B könnten sich darin unterscheiden, daß die eine Form einen ebenen und die andere Form einen nicht ebenen P_4 -Ring besitzt. Die Möglichkeit, daß A und B nicht im P_4 -Ring, sondern in der Anordnung der Phenylgruppen verschieden sind, wurde nicht ausgeschlossen (52). In dieser Arbeit wurde auch versucht, die Bedingungen zu definieren, die die verschiedenen Formen von Phenyl-cyclopolyphosphin geben. Gleichzeitig wurde noch eine vierte Form des Phenyl-cyclopolyphosphins, D, vom $\text{Fp} = 260\text{--}285^\circ\text{C}$ beschrieben, die ein von Form C verschiedenes Infrarotspektrum zeigte.

Bereits ein Jahr später (1964) erbrachten Daly und Maier (34) durch Röntgenstrukturanalyse jedoch den eindeutigen Beweis, daß Form A des Phosphobenzols vom $\text{Fp} = 154\text{--}156^\circ\text{C}$ im festen Zustand eine Phosphorfünfringstruktur, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$, besitzt. In dieser Arbeit ist auch eine neue Modifikation von Form B beschrieben, die mit einem Molekel Benzol kristallisiert und eine Phosphorsechsringstruktur, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$, aufweist. Gleichzeitig wurde angegeben, daß Form B, umkristallisiert aus Tetrahydrofuran, im festen Zustand wahrscheinlich ebenfalls Phosphorsechsringstruktur, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_6$, besitzt. Ein Jahr später (1965) beschrieben die gleichen Autoren (35) zwei weitere kristalline Modifikationen von Form B und zeigten außerdem, daß allen Formen von B Phosphorsechsringstruktur zukommt. Ferner wiesen sie darauf hin, daß dem Schwefeladdukt von Form A die Molekülgröße $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PS})_3$, und nicht, wie früher beschrieben (74), $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PS})_4$ zukommt.

⁴ Eingereicht am 19. 3. 1963.

Durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen der Formen A und B konnten diese Ergebnisse von *Daly* (30–32) in den Jahren 1964 bis 1966 vollständig bestätigt werden.

Kürzlich wurden nun Anzeichen gefunden, daß die früher für die Formen A und B in Lösung bestimmten Molekulargewichte aus einem bisher unbekannten Grunde falsch sind, und daß diesen Formen auch in Lösung Fünf- bzw. Sechsringstruktur zukommt (40, 85). Die Aufklärung der Molekülgröße der Formen C und D scheiterte bisher an ihrer Unlöslichkeit.

In den Jahren 1965 (89) und 1966 (27a) ergab sich, daß auch andere aromatisch substituierte Cyclopolyphosphine, $(RP)_n$ ($R = o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$, $p\text{-ClC}_6\text{H}_4$, C_6F_5) in verschiedenen Formen mit verschiedenen Ringgrößen auftreten.

Von den aliphatisch substituierten Cyclopolyphosphinen wurde bisher angenommen, daß sie mit Ausnahme der CH_3 -substituierten Verbindung, die Phosphorfünfringstruktur besitzt, ausschließlich Phosphorvierringstruktur zeigen. Für die cyclohexylsubstituierte Verbindung konnte die Phosphorvierringstruktur röntgenographisch (35) sichergestellt werden. Inzwischen mehren sich jedoch die Anzeichen, daß die mit längerkettigen, aliphatischen Gruppen substituierten Cyclopolyphosphine, $(RP)_n$, ($R = \text{C}_2\text{H}_5$, C_3H_7 , C_4H_9), bei allen Herstellungsmethoden immer als ein Gemisch an Phosphorvier- und Phosphorfünfring anfallen (7, 26, 76). Im folgenden Abschnitt wird die heute als gültig erkannte Struktur der einzelnen Cyclopolyphosphine näher besprochen.

2. Struktur der Cyclopolyphosphine

a) CF_3 -substituierte Cyclopolyphosphine

Bei allen Herstellungsmethoden für trifluormethyl-substituierte Cyclopolyphosphine (s. Abschn. III, 1) fällt neben wenig höhermolekularen Produkten hauptsächlich eine Mischung an Tetrakis(trifluormethyl)-cyclotetraphosphin und Pentakis(trifluormethyl)-cyclopentaphosphin an. Die zuerst durch Molekulargewichtsbestimmungen und chemische Reaktionen bewiesenen Strukturen dieser Verbindungen (81, 82) wurden durch die Röntgenstrukturanalysen an Einkristallen bestätigt.

Tetrakis(trifluormethyl)-cyclotetraphosphin vom $F_p = 66^\circ\text{C}$ kristallisiert im tetragonalen System mit zwei Molekeln in der Einheitszelle, Raumgruppe $P4_2/nmc$ mit den Zellendimensionen $a = 10,1$; $c = 6,397 \text{ \AA}$. Die hierdurch verlangte Symmetrie ist $\bar{4}2m$ (D_{2d}) (Abb. 1). Der viergliedrige Phosphorring ist stark verdreht mit einem durchschnittlichen P–P–P-Bindungswinkel von $84,7^\circ$ und einem Ringtorsionswinkel von 34° (98). Die Nichtplanarität des P_4 -Ringes wird jedoch nicht durch sterische Behinderung der CF_3 -Gruppen verursacht, da diese alternierend oberhalb und unterhalb des Ringes angeordnet sind, sondern ist wahrscheinlich der Torsionsentspannung zuzuschreiben. Die Abstoßung gegenüberliegender Ringatome, die zur Erklärung der abnorm langen Bin-

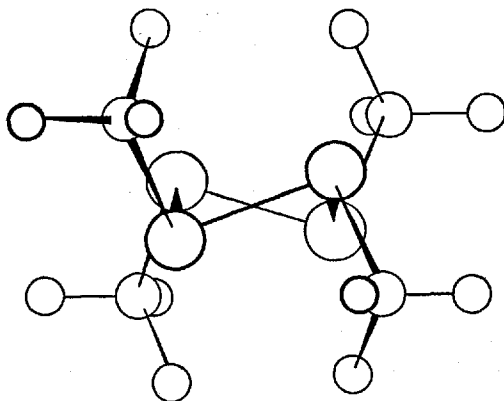


Abb. 1. Molekülkonformation von $(\text{CF}_3\text{P})_4$ (98) ((110) Projektion).
(Mit freundlicher Genehmigung von Acta Crystallographica.)

dungen in viergliedrigen Kohlenstoffringen herangezogen wurde (37), scheint im P_4 -Ring in $(\text{CF}_3\text{P})_4$ jedoch keine bedeutende Rolle zu spielen, da die P–P-Bindungsängen nicht sehr verschieden sind von denen im weniger gespannten Fünfring, $(\text{CF}_3\text{P})_5$, oder schwarzen Phosphor (23). Der P–P-Bindungsabstand entspricht einer P–P-Einfachbindung (98). Die Bindungsängen und Bindungswinkel sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Pentakis(trifluormethyl)-cyclopentaphosphin vom $\text{Fp} = -33^\circ\text{C}$ kristallisiert bei -100°C im monoklinen System mit vier Molekeln in der Einheitszelle, Raumgruppe $P2_1/n$ mit den Zelldimensionen $a = 9,87$; $b = 9,78$; $c = 16,67 \text{ \AA}$; $\beta = 103^\circ 0'$ (113, 114). Der P_5 -Ring in $(\text{CF}_3\text{P})_5$ ist

Tabelle 1. Bindungsängen (in $\text{\AA}$) und Bindungswinkel (in Grad) von $(\text{CF}_3\text{P})_4$.

	$(\text{CF}_3\text{P})_4$	$(\text{CF}_3\text{P})_5$	Durchschnitt	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$
P–P	$2,213 \pm 0,005$	2,202–2,252	$2,223 \pm 0,017$	
P–C	$1,867 \pm 0,014$	1,873–1,925	$1,906 \pm 0,02$	
C–F	$1,335 \pm 0,015$	1,281–1,401	$1,346 \pm 0,032$	
C–C				1,372–1,44
$\angle \text{P–P–P}$	84,7	93,9–108,3	$101,3 \pm 4,9$	94,05–107,2
$\angle \text{P–P–C}$	97,8	94,2–107,8	$97,6 \pm 3,9$	96,4–109,8
$\angle \text{P–C–C}$				114,45–125,47
$\angle \text{P–C–F}$	118,1	114,5–120,0	$116,4 \pm 1,9$	
(Ringnähe)				
$\angle \text{P–C–F}$	109,6	107,0–111,0	$109,2 \pm 1,2$	
(Ringferne)				
$\angle \text{F–C–F}$	105,7–107,5	103,6–111,9	$107,1 \pm 2,4$	
$\angle \text{C–C–C}$				117,85–121,43
$\angle \text{P–P–P–P}$	34	18–58	37 ± 16	2,2–60,6

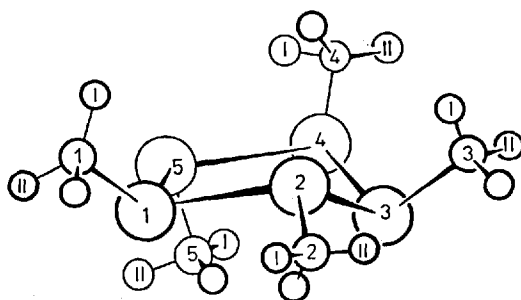


Abb. 2. Molekülkonformation von $(\text{CF}_3\text{P})_5$ (113).
(Mit freundlicher Genehmigung von Acta Crystallographica.)

ebenfalls nicht eben (Abb. 2). Im Gegensatz zum $(\text{CF}_3\text{P})_4$ -Ring sind jedoch in $(\text{CF}_3\text{P})_5$ nicht alle P–P-Bindungen gleich lang und variieren zwischen 2,21 bis 2,25 Å, wobei besonders die Bindungslängen an beiden Seiten des Phosphoratoms 2 (Abb. 2) länger sind als die drei übrigen P–P-Bindungen.

Da in einem fünfgliedrigen Ringsystem die Substituenten nicht alternierend oberhalb und unterhalb des Ringes angeordnet sein können, verursachen die an den Phosphoratomen 3 und 4 (Abb. 2) nach der gleichen Seite stehenden CF_3 -Gruppen beträchtliche sterische Hinderung, die sich dahingehend auswirkt, daß die Gruppe C3 vom Ring weg, die Gruppe C4 dagegen zum Zentrum des Ringes hingebogen wird. Dadurch entsteht ein $\text{P}_2 \cdots \text{F}_4$ -Abstand (Abb. 2) von nur 3,04 Å. Diese Länge ist um 0,2 Å

$(\text{CF}_3\text{P})_5$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_6$

Durchschnitt	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$ trigonal	Durchschnitt	$(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_6$ triklin.	Durchschnitt
$2,217 \pm 0,006$		$2,237 \pm 0,003$	2,22–2,241	2,233
$1,843 \pm 0,014$		$1,843 \pm 0,007$	1,833–1,854	1,843
$1,403 \pm 0,026$	1,371–1,437	$1,406 \pm 0,02$	1,33–1,448	1,402
$100,01 \pm 5,44$		$94,6 \pm 0,1$	94,3–96,7	95,5
$102,01 \pm 3,95$	97,1–99,2	98,5	96,5–100,1	98,2
$120,18 \pm 4,21$	115,1–123,1	119,6	114,3–124,6	119,5
$119,98 \pm 1,41$	117,9–122,8	$120,0 \pm 2$	115,1–124,4	120,0
38,1	85,0		81,6–85,2	83,6

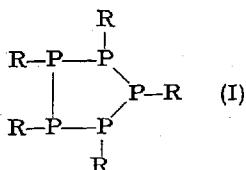
kleiner als der Van der Waalssche Abstand. Auf Grund dieser Ergebnisse wurde geschlossen, daß eine Wechselwirkung zwischen P2 und F4 besteht (113). Kürzlich wurde darauf hingewiesen (36), daß eine bemerkenswerte geometrische Ähnlichkeit zwischen den Ringen $(\text{CH}_3\text{As})_5$ und $(\text{CF}_3\text{P})_5$ besteht, trotz der offensichtlichen Unterschiede in den intermolekularen Kräften in ihrem Kristallgitter. Es ist deshalb anzunehmen, daß diese Konfigurationen durch intramolekulare Wechselwirkungen zwischen den exocyclischen Gruppen und den Ringspannungen bestimmt sind.

Die übrigen Bindungslängen und Bindungswinkel des $(\text{CF}_3\text{P})_5$ (113, 114) sind ebenfalls in Tab. 1 angegeben.

Die Molekülgröße der in kleinen Mengen als Nebenprodukte auftretenden CF_3P -Polymeren ist nicht bekannt (14, 20, 81, 82). Eine Berechnung der Absorptionsbande für den $(\text{CF}_3\text{P})_6$ -Ring ergibt, daß das Zentrum nahe bei 3140 Å liegen sollte. Bei Annahme eines nichtebenen Ringes würde das Spektrum gerade in den sichtbaren Bereich verschoben werden. Die gelb-grüne Farbe der CF_3P -Polymeren könnte daher möglicherweise durch die Anwesenheit des Phosphorsechsrings, $(\text{CF}_3\text{P})_6$, verursacht werden (82).

b) *Aliphatisch substituierte Cyclopolyphosphine*

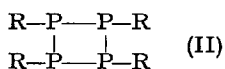
Obwohl viele aliphatisch substituierte Cyclopolyphosphine bekannt geworden sind, besteht bezüglich ihrer Struktur noch große Unsicherheit und Verwirrung in der Literatur. Die zuerst dargestellte methylsubstituierte Verbindung scheint nach der Molekulargewichtsbestimmung (7, 52, 76, 77), dem UV-Spektrum (52) und dem Massenspektrum (26, 108) eine Phosphorfünftringstruktur zu besitzen (I, $\text{R} = \text{CH}_3$). Das ^{31}P -NMR-Spektrum gibt nur einen Peak bei -21 ppm (52), was die



Gleichheit der Phosphoratome anzeigt. Aus der Verbreiterung des Methylsignals im ^1H -NMR-Spektrum (28, 110) wurde geschlossen, daß die Methylgruppen des Pentamethyl-cyclopentaphosphins nicht äquivalent sind. Dies ist dann zu erwarten, wenn die Phosphoratome keinen ebenen Ring bilden. Daneben scheinen noch höhermolekulare methylsubstituierte

Cyclopolyphosphine zu existieren. So wurde bei der Zersetzung von $\text{CH}_3\text{HP}-\text{P}(\text{CF}_3)_2$ und $\text{CH}_3\text{P}[\text{P}(\text{CF}_3)_2]_2$ ein hochviscoses, farbloses, bei 25°C im Hochvakuum nicht flüchtiges Öl erhalten, dessen Zusammensetzung einem CH_3P -Polymeren entsprach (75). Bei der Umsetzung von CH_3PBr_2 mit Mg fällt neben $(\text{CH}_3\text{P})_5$ (Flüssigkeit) auch ein zartgelbes Pulver an, bei dem es sich möglicherweise um ein höherpolymeres $(\text{CH}_3\text{P})_x$ handelt (76). Auch bei der Zersetzung von $\text{CH}_3\text{HPCH}_2\text{PHCH}_3$ soll neben CH_3PH_2 ein Festkörper anfallen, der die Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{P})_x$ besitzt (15 ref. 3). Über die Molekülgröße dieser (CH_3P) -Polymeren ist bisher nichts bekannt.

Den aliphatisch längerkettig substituierten Cyclopolyphosphinen wurde anfänglich auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen (52, 62, 67, 68, 101), von UV-Spektren (52), von Ramanspektren (2) und P^{31} -NMR-Spektren (52) eine Phosphorvierringstruktur (II, $\text{R} = \text{Et}$, $n\text{-Pr}$, $i\text{-Pr}$, $n\text{-Bu}$, $i\text{-Bu}$, $\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$, NCCH_2CH_2 , Et_2CH) zugeordnet.



Inzwischen sind Anzeichen dafür vorhanden, daß lediglich die cyclohexyl- und möglicherweise auch die tert.-butyl-substituierten Verbindungen aus reinen Tetrameren (II, $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$, tert.- C_4H_9) bestehen, während alle übrigen aliphatisch substituierten Cyclopolyphosphine als ein Gemisch an Phosphorvier- (II) und Phosphorfünfring (I) anfallen.

Für die Cyclohexyl-Verbindung wurde sowohl in Lösung (durch Molekulargewichtsbestimmung nach der differential-ebullioskopischen Methode) (68), wie auch im kristallinen Zustand (35) die tetramere Struktur (II, $\text{R} = \text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}$) sehr wahrscheinlich gemacht. Sie kristallisiert im tetragonalen System mit 2 Molekeln in der Einheitszelle, Raumgruppe $P4_2/n$ mit den Zellparametern $a = 15,33$ und $c = 5,63 \text{ \AA}$ (35). Der Phosphorvierring ist nicht eben und ähnlich verzerrt wie in $(\text{CF}_3\text{P})_4$ (52 ref. 23).

Die Äthyl-Verbindung soll bei allen Herstellungsmethoden immer als ein Gemisch (etwa 1:1 (76)) an Phosphorvier- (II) und Phosphorfünfring (I) anfallen (7, 26, 76). Dafür spricht einmal das neuerdings gefundene Molekulargewicht in Lösung (7, 76), das Gaschromatogramm (76), die Verbreiterung des Peaks im P^{31} -NMR-Spektrum (26), sowie das Massenspektrum (26) (aufgenommen bei 200°C).

Andere Autoren (108) deuten das Massenspektrum (aufgenommen bei 110°C) des Äthyl-cyclopolyphosphins, hergestellt durch Reduktion von

Äthylchlorphosphin mit Mg oder Li, jedoch dahingehend, daß die Verbindung rein pentamer ist (I, R = Et).

Kürzlich wurde auch berichtet, daß im P^{31} -NMR-Spektrum die chemischen Verschiebungen an wohldefiniertem tetramerem (II, R = Et) und pentamerem (I, R = Et) Äthyl-cyclopolyphosphin innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 0,2$ ppm gleich groß sind ($-15,7$ ppm) (43).

Daneben scheinen auch noch höhermolekulare Äthyl-cyclopolyphosphine zu existieren. So wurde bei der Reaktion von $EtPCL_2$ mit $2 LiPEt_2$ neben dem gewünschten Triphosphin und Zersetzungsprodukten auch eine rotbraune, unlösliche, an der Luft spontan entzündliche Substanz mit der Zusammensetzung $(C_2H_5P)_x$ erhalten (122). Die Struktur dieses Produktes ist unbekannt. Auch die mit längerkettigen, aliphatischen Gruppen substituierten Cyclopolyphosphine sollen bei der Herstellung nicht als reine Tetramere anfallen (26). Aus dem Massenspektrum (aufgenommen bei $200^\circ C$) wurde geschlossen, daß sie neben der Vierringverbindung (II, R = $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$) auch die Fünfringverbindung (I, R = $n-C_3H_7$, $n-C_4H_9$) enthalten (26). Auch das Auftreten von mehr als einer raman-aktiven P-C-Streckschwingung im Ramanspektrum der Alkyl-cyclopolyphosphine, das früher entweder Kopplungseffekten oder der Anwesenheit von Rotationsisomeren zugeschrieben wurde (2), wurde nun auf die Anwesenheit von höheren Polymeren in den Cyclotetraphosphinen zurückgeführt (26).

Es sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Befunde, ebenso wie auch das Auftreten mehrerer Peaks im P^{31} -NMR-Spektrum (-53 , -16 und -12 ppm für die Propylverbindung, -13 und -17 ppm für die Butylverbindung (26)), das Vorhandensein von Pentameren nicht eindeutig beweisen. So wurden im Massenspektrum auch Molekulationen gefunden, die höheren Massen als den Pentameren entsprechen. Es ist deshalb nicht von der Hand zu weisen, daß die Pentameren erst im Laufe der massenspektrographischen Analyse bei der notwendig hohen Temperatur ($200^\circ C$) gebildet wurden. Mehr als einen Peak würde man im P^{31} -NMR-Spektrum auch dann erwarten, wenn die Verbindungen phosphor-enhaltende Verunreinigungen enthalten. Aus dem Befund, daß tetrameres und pentameres Äthyl-cyclopolyphosphin die gleiche chemische Verschiebung gaben, würde man eher erwarten, daß auch bei den anderen aliphatisch substituierten Cyclopolyphosphinen die verschiedenen Ringgrößen nicht verschiedene chemische Verschiebungen geben.

Diese Ausführungen zeigen deutlich, daß bei diesen Verbindungen noch sorgfältige Untersuchungen nötig sind, um die Strukturen eindeutig zu klären.

c) *Aromatisch substituierte Cyclopolyphosphine*

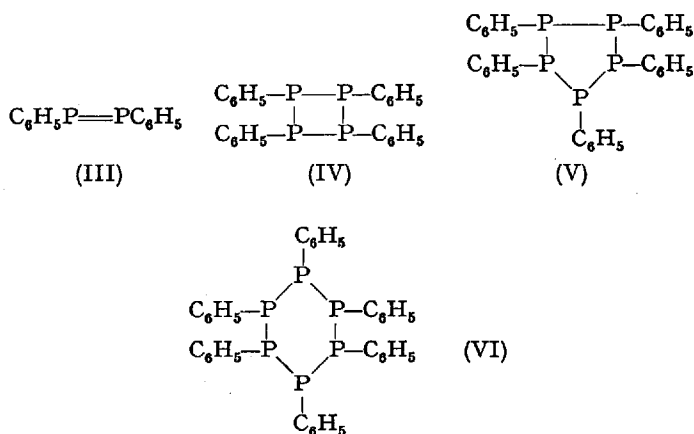
In der Literatur wurden folgende Phenyl-polyphosphine mit der Summenformel $(C_6H_5P)_n$ beschrieben:

- (A) $F_p = 149-156^\circ C$ (52, 56, 71, 73, 74, 76, 85, 99, 103, 122);
 (B) $F_p = 188-193^\circ C$ (52, 85, 103, 119);
 (C) $F_p = 252-255^\circ C$ (52, 85, 103) und
 (D) $F_p = 260-285^\circ C$ (52).

Die Darstellungen (s. III, 2 und 3) und die den einzelnen Formen bis vor kurzem zugeschriebenen Strukturen (s. II, 1) wurden an anderer Stelle ausführlich abgehandelt. Im folgenden Abschnitt werden deshalb die von den Arbeitsgruppen für die verschiedenen Formen vorgeschlagenen Identitäten nur noch kurz zusammengefaßt und dann die heute als gültig angesehenen Strukturen der einzelnen Formen näher besprochen.

Über das Molekulargewicht von A und B in Lösung finden sich widersprechende Angaben. Unter Benützung von isopiestic, ebullioskopischen, kryoskopischen und osmotrischen Methoden haben die verschiedenen Arbeitsgruppen folgende Identitäten vorgeschlagen:

A = (III) (71); A = B = (III) (119); A = (III), B = (IV) (103); A = B = (IV) (52); A = (IV) (26, 73, 74, 99, 122); A = (V) (40, 85); B = (VI) (85)⁵.



Die Molekulargewichtsbestimmungen, UV-Spektren, Protonenresonanzspektren, Massenspektren (52) und Ramanspektren (3) wurden dahingehend interpretiert, daß die beiden Verbindungen A und B stereoisomere Formen des Tetraphenyl-cyclotetraphosphins (IV) darstellen, die sich sowohl im gelösten, wie auch im festen Zustand unterscheiden. Es

⁵ Aus Zellvolumen und Dichte.

sei jetzt schon darauf hingewiesen, daß die Massenspektren und die UV-Spektren bei Temperaturen ($\sim 200^\circ\text{C}$) aufgenommen wurden, bei denen bereits starke Zersetzungen der Verbindungen erwartet werden mußten. Röntgenographische Strukturuntersuchungen ergaben denn auch ganz andere Ergebnisse.

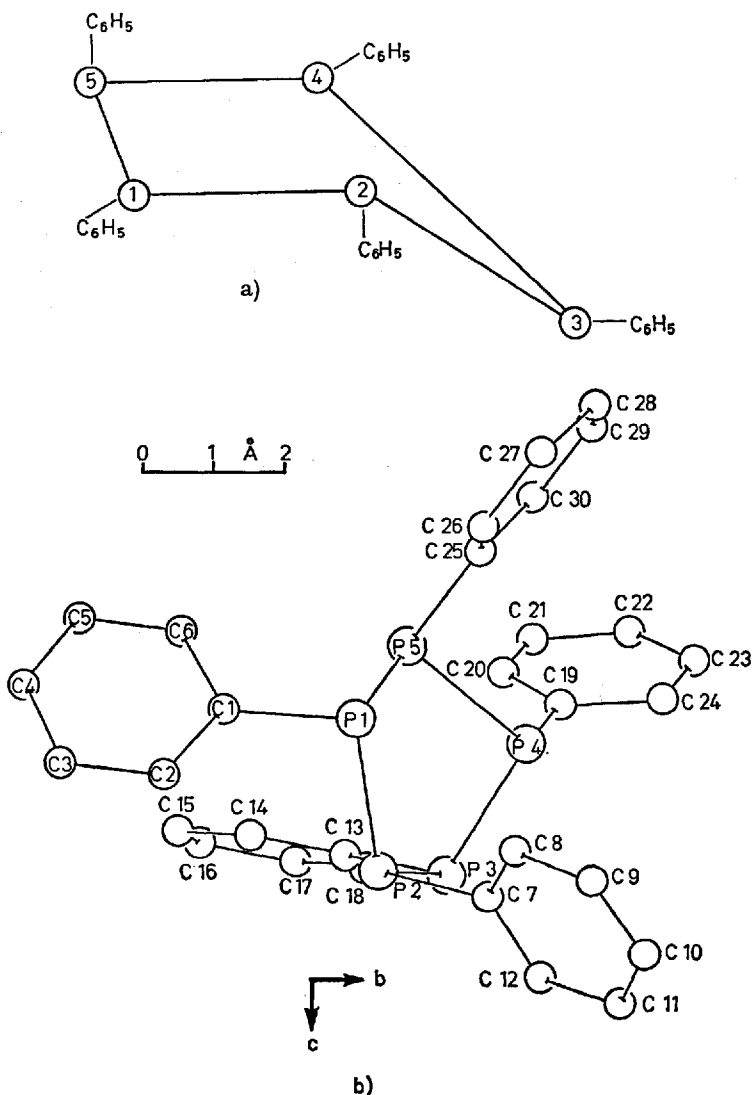


Abb. 3. Molekülkonformation von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$ (30), a) umgezeichnet zum Vergleich mit $(\text{CF}_3\text{P})_5$, b) Molekülansicht in Richtung [a].
(Mit freundlicher Genehmigung der Chem. Soc.)

Form A kristallisiert im monoklinen System mit 4 Molekeln in der Einheitszelle, Raumgruppe $P2_1/n$, und den Zelldimensionen: $a = 9,742$; $b = 10,139$; $c = 27,488 \text{ \AA}$; $\beta = 90,0^\circ$ (30, 34). Das Molekulargewicht aus dem Zellvolumen und der Dichte (gef. 1,324 g/ml) ergibt sich zu 541; berechnet für Pentaphenyl-cyclopentaphosphin (V) 540. Die fünf Phosphoratome des Pentaphenyl-cyclopentaphosphins bilden ein gleichseitiges Fünfeck mit der ungefähren Symmetrie m (Abb. 3). Die Phosphoratome 4512 bilden fast eine Ebene und weichen nur $+2,2^\circ$ davon ab. Sie sind damit viel weniger verzerrt wie in $(\text{CF}_3\text{P})_5$, wo diese Abweichung $+18^\circ$ beträgt (36, 113). Im Vergleich dazu beträgt dieser Torsionswinkel in $(\text{CH}_3\text{As})_5$ -10° (22). Die Phenylgruppe am P4-Atom kann zwei Stellungen einnehmen, nämlich vom Ring weg oder zum Ring hin. Wie in $(\text{CF}_3\text{P})_5$ nimmt auch hier die Phenylgruppe am Phosphoratom 4 die Stellung zum Ring hin ein. Im Gegensatz zum $(\text{CF}_3\text{P})_5$ sind jedoch hier die P-P-Bindungen innerhalb der Fehlergrenze gleich lang ($2,217 \pm 0,005 \text{ \AA}$) und entsprechen der P-P-Einfachbindung (30). Auch die P-P-C-Winkel in den beiden Verbindungen sind verschieden: $102,0^\circ$ in $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$ und $97,6^\circ$ in $(\text{CF}_3)_5\text{P}$. Das bedeutet, daß die P-C-Bindungen in $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$ im Vergleich zu jenen in $(\text{CF}_3\text{P})_5$ mehr vom Ringzentrum weggerichtet sind. Der P-C-Bindungsabstand ($1,843 \text{ \AA}$) ist normal und entspricht jenem in Triphenylphosphin (29). Die übrigen Bindungsabstände und Bindungswinkel sind in Tab. 1 angegeben. Zur einfachen Charakterisierung des Pentaphenyl-cyclopentaphosphins ist die Debye-Scherrer-Aufnahme sehr gut geeignet. Da das früher publizierte Strichdiagramm (74) aus unbekannten Gründen nicht mit den Meßwerten übereinstimmt (76a) seien die richtigen Werte hier angegeben.

Tabelle 1a. Debye-Scherrer-Aufnahme des Pentaphenyl-cyclopentaphosphins, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$

Netzebenen- abstand d [Å]	Intensität	Netzebenen- abstand d [Å]	Intensität
13,32	ss	2,74	m
9,24	sst	2,58	m
8,12	st	2,44	s
6,88	st	2,35	m
5,62	st	2,26	ss
4,95	st	2,16	ss
4,64	s	2,09	ss
4,35	sst	2,04	ss
3,88	s	1,99	ss
3,69	m	1,94	ss
3,43	m	1,91	ss
3,21	s	1,87	ss
3,09	s	1,84	ss
2,95	s	1,81	ss

Diese Werte stimmen überein mit Pentaphenyl-cyclopentaphosphin, hergestellt aus PhPH_2 und PhPCl_2 in Äther (76a), aus PhPF_2 (109), aus $\text{PhP}(\text{NR}_2)_2$ und PhPH_2 (90) und aus PhPCl_2 und Magnesium (90). Die Netzebenenabstände der Debye-Scherrer-Aufnahme ändern sich beim Umkristallisieren des Produktes aus Acetonitril nicht. Das bedeutet, daß durch die Umkristallisation keine Strukturänderung des Produktes eintritt.

Oberhalb des Schmelzpunktes zerfällt der Fünfring unter Bildung von $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}-\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ und Phosphor (71, 74). Neuerdings wurde das P^{31} -NMR-Spektrum einer Schmelze von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$ dahingehend gedeutet, daß hierbei monomeres $\text{C}_6\text{H}_5-\text{P}$ und dimeres $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}=\text{PC}_6\text{H}_5$ auftreten (43). Da die gleichen Peaks aber auch noch beim Eingießen der Schmelze in Benzol oder Tetrahydrofuran auftreten, erscheint uns diese Zuordnung noch eines zusätzlichen Beweises zu bedürfen.

Verbindung B existiert mindestens in 4 kristallinen Modifikationen. Aus Benzol kristallisiert die Verbindung im rhomboedrischen System (Tab. 2) mit einer Molekel Kristallbenzol, das durch Pumpen im Vakuum bei Zimmertemperatur nicht entfernt werden kann (34, 85). Aus der Dichte und dem Zellvolumen ergibt sich ein Molekulargewicht von 737; ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$: 726. Die Verbindung schmilzt bei 183–186°C (im offenen Rohr) und 229–235°C (im evakuierten Rohr). Die gelbe Schmelze wird nur sehr langsam wieder fest und schmilzt dann bei 130–155°C.

Tabelle 2. *Physikalische Daten und Zellparameter der rhomboedrischen, der monoklinen, der triklinen und der trigonalen Form von Hexaphenyl-cyclohexaphosphin (Form B)*

Form	Fp [°C] offenes Röhrchen	Fp [°C] evak.	Gitterkonstanten (Å)			
			a	b	c	β [°]
rhomboedrisch	183–186	229–235	10,12			77,57 ¹
monoklin	189–193	194–198	12,31	6,16	24,86	117,64
triklin	184,5–189	193–198	10,551	14,717	13,000	116,8 ²
trigonal	190–195	236–240	13,026		11,547	

Form	Raumgruppe	Dichte gef.	Dichte ber.	Mol.-Gew. gef.
rhomboedrisch	$R\bar{3}$ oder $R\bar{3}$	1,257	1,240	737 ³
monoklin	$P2_1/c$	1,275	1,288	642 ⁴
triklin	$P\bar{1}$	1,265	1,266	648,2 ⁴
trigonal	$P\bar{3}$	1,265	1,269	646,2 ⁴

¹ α ² $\alpha = 106,26^\circ$; $\gamma = 91,59^\circ$. ³ Ber. für $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$: 726.

⁴ Mol.-Gew. berechnet 648,5.

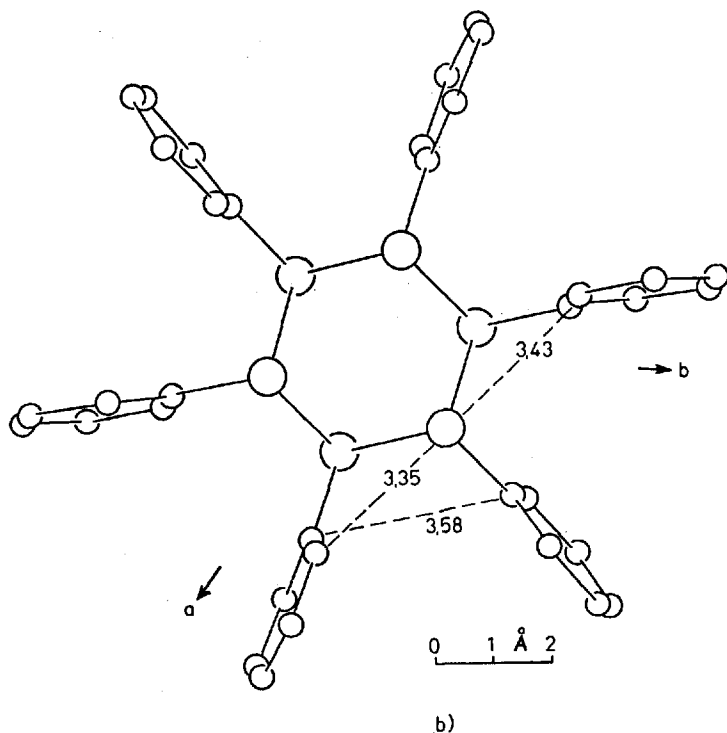
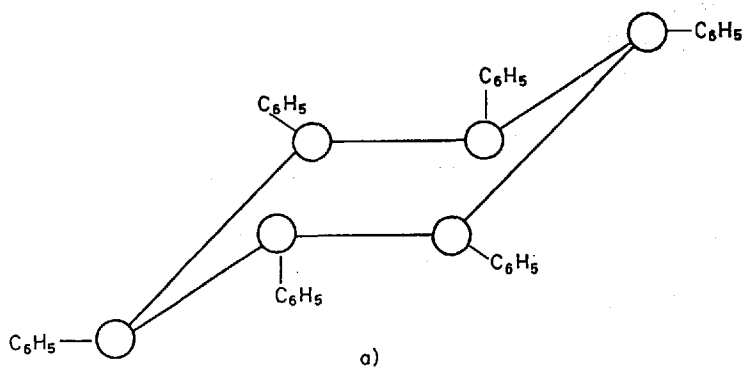


Abb. 4. Molekülkonformation der trigonalen Form von $(C_6H_5P)_6$ (31)
a) schematische Zeichnung; b) [c]-Achsen-Projektion mit Angaben einiger intramolekularer Kontakte.

(Mit freundlicher Genehmigung der Chem. Soc.)

Beim Umkristallisieren von rohem B aus Tetrahydrofuran wurden drei kristalline Modifikationen erhalten, und zwar eine monokline, eine triklone und eine trigonale (35, 85). Die physikalischen Daten und Zellparameter dieser drei Formen sind in Tab. 2 angegeben. Alle kristallinen Modifikationen von B zersetzen sich beim Schmelzpunkt und gehen in den Fünfring V über. Bei dem einzigen Versuch, bei dem die trigonale Form erhalten wurde, war auch die triklone Form anwesend. Es war nicht möglich, die Bedingungen zu definieren, die nach Wahl eine der drei aus Tetrahydrofuran erhältlichen Formen geben würden.

Eine drei-dimensionale Röntgen-Strukturanalyse an Einkristallen zeigte (31, 35), daß die trigonale Form von B im Kristall hexamer ist, $(C_6H_5P)_6$, und einen Phosphorsechtring in Sesselform mit äquatorialer Stellung der Phenylgruppen aufweist (Abb. 4).

Die Molekel hat $\bar{3}(C_3)$ -Symmetrie. Die durchschnittliche P-P-Bindungslänge ($2,237 \pm 0,003 \text{ \AA}$) im trigonalen $(C_6H_5P)_6$ -Ring ist etwas größer als im Fünfring $(C_6H_5P)_5$ ($P-P = 2,217 \pm 0,006 \text{ \AA}$). Gleiches wurde auch im Arsenfünf- (22) und Arsensechtring (50) beobachtet. Die

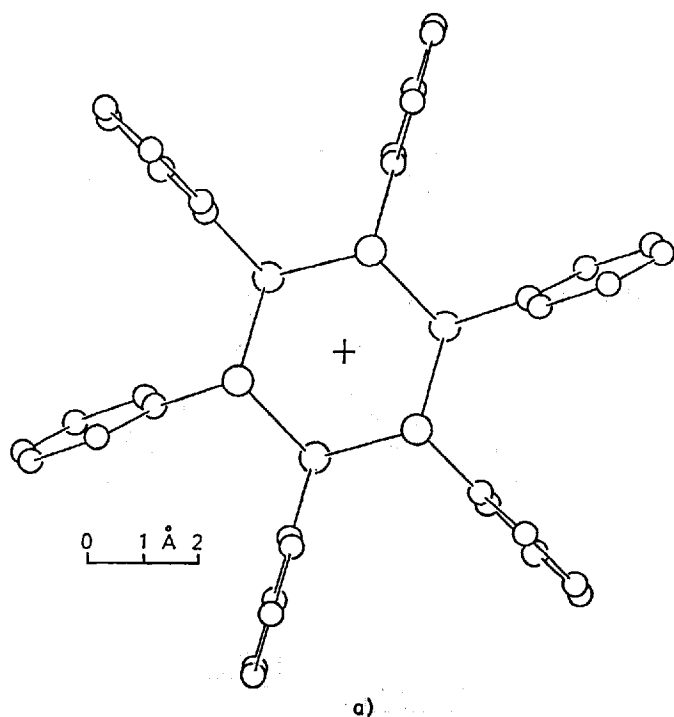


Abb. 5a und b. Molekülform der triklinen Form von $(C_6H_5P)_6$ (32).
a) Projektion des α -Moleküls ($0\frac{1}{2}0$). (Mit freundl. Genehmigung d. Chem. Soc.)

P–C-Bindung ist mit $1,843 \pm 0,007$ Å etwa gleich lang wie im Triphenylphosphin (29), aber der Bindungswinkel am Phosphoratom ist in $(C_6H_5)_3P$ viel größer ($103,0^\circ$) als im trigonalen $(C_6H_5P)_6$ ($98,5^\circ$).

Die triklin Form des Phosphobenzols B enthält in der Einheitszelle zwei unabhängige Molekeln, die an verschiedenen Symmetriezentren liegen (32). Die zwei Molekeln sind sowohl einander wie auch der Molekel der trigonalen Form von $(C_6H_5P)_6$ sehr ähnlich (Abb. 5). Wie dort, bestehen auch die beiden Molekeln der triklinen Form aus Phosphorsechsringen in Sesselform mit äquatorialen Phenylgruppen. Die beiden Molekeln der triklinen Form haben $\bar{1}(C_1)$ -Symmetrie, sind aber zueinander nicht durch Symmetrie verknüpft. Die durchschnittlichen P–P-, P–C- und C–C-Bindungslängen sind in den beiden Molekeln der triklinen Form fast gleich. Sie betragen z. B. in der einen Molekel 2,231 (P–P), 1,840 (P–C) und 1,402 Å (C–C) und in der anderen 2,234 (P–P), 1,845 (P–C) und 1,401 Å (C–C). Der Hauptunterschied zwischen den beiden Molekeln liegt in der Orientierung der Phenylringe in bezug auf die Kleinste-Quadrate-Ebenen (least squares planes) durch die beiden Sätze von

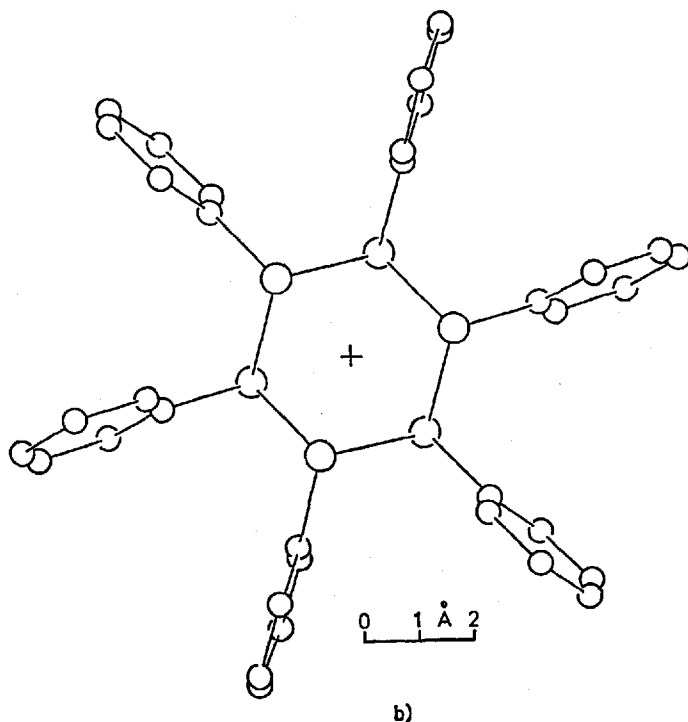


Abb. 5b. Projektion des β -Moleküls (000) (auf die „Kleinste-Quadrate-Ebene“ durch die sechs Phosphoratome). (Mit freundl. Genehmigung der Chem. Soc.)

Phosphoratomen (32). Die Winkel zwischen den Phenylringen und der Kleinsten-Quadrat-Ebene betragen in der einen Molekel $81,3^\circ$ (Ring 1), $86,9^\circ$ (Ring 2) und $89,1^\circ$ (Ring 3), während sie in der anderen die Werte $79,6^\circ$, $80,7^\circ$ und $87,8^\circ$ haben. In gleicher Weise unterscheidet sich die Molekel der trigonalen Form von $(C_6H_5P)_6$ von den beiden Molekeln der triklinen Form ebenfalls hauptsächlich durch die Orientierung der Phenylringe. Der entsprechende Winkel beträgt in der trigonalen Form $84,4^\circ$ (hier gibt es nur einen unabhängigen Winkel, da die Molekel 3-Symmetrie besitzt) (31).

Die P-C-C-Winkel zerfallen in zwei Gruppen mit den Durchschnittswerten $115,3^\circ$ und $123,7^\circ$. Ähnliches wurde auch im trigonalen $(C_6H_5P)_6$ (Tab. 1), $(C_6H_5)_5P$ (727) und $(C_6H_5)_3P$ (29) beobachtet. Die Verzerrung ist derart, daß das dem einsamen Elektronenpaar des Phosphoratoms am nächsten gelegene ortho-Kohlenstoffatom (plus Wasserstoffatom) näher am Phosphoratom ist, als das andere ortho-Kohlenstoffatom. Der Grund für diese Verzerrung ist unbekannt. Möglicherweise besteht eine lockere Bindung zwischen ortho-Wasserstoff und Phosphor.

Da in der monoklinen und in der rhomboedrischen Form von $(C_6H_5P)_6$ aus Symmetriegründen die Wannenform ausgeschlossen werden kann, scheinen sich diese beiden Formen von der trigonalen und triklinen Form des $(C_6H_5P)_6$ ebenfalls hauptsächlich durch die Orientierung der Phenylringe zu unterscheiden. In allen kristallinen Formen des Phosphobenzols B liegt also eine Phosphorsechtringstruktur mit Sesselform vor, und Form B sollte daher korrekt Hexaphenyl-cyclohexaphosphin genannt werden.

Damit scheint bei den phenylsubstituierten cyclischen Polyphosphinen das Tetraphenyl-cyclotetraphosphin im festen Zustand noch unbekannt zu sein. Eine Erklärung, warum für die Verbindungen A und B in Lösung früher ein dem Vierring entsprechendes Molekulargewicht gefunden wurde, kann nicht eindeutig gegeben werden. Da aber bei Verwendung von A immer wieder A, und bei Verwendung von B immer wieder B nach der Umkristallisation aus ein und demselben Lösungsmittel erhalten wird, ist es sehr unwahrscheinlich, daß sowohl A wie auch B in Lösung in einer Abbaureaktion den Vierring geben, um anschließend bei der Auskristallisation den Fünf- (A), bzw. den Sechstring (B) wieder in hoher Ausbeute zurückzubilden. Wir nehmen vielmehr an, daß die Molekulargewichtsbestimmungen in Lösung früher aus einem bisher unbekannten Grund falsche Werte lieferten. Ähnliches wurde ja auch beim Hexaphenyl-cyclohexaarsin beobachtet (50). Neuere Bestimmungen nach der osmometrischen Methode geben für A auch in Lösung ein Molekulargewicht, das dem Fünfring entspricht (40, 85). Anzeichen dafür, daß der Fünfring in Lösung zerfällt, konnten nicht gefunden werden.

Aus Molekulargewichtsbestimmungen in Bromoform und massenspektrometrischen Untersuchungen wurde kürzlich geschlossen (7a), daß Pentaphenyl-cyclopentaphosphin sehr leicht eine Umwandlung in den Phosphorvier- und Phosphordreiring erleidet. Diese Umwandlung soll auch noch im festen $(C_6H_5P)_5$ unter Stickstoff bei $-18^\circ C$ eintreten. Diese Angaben widersprechen unserem Befund, wonach das Debyeogramm von festem $(C_6H_5P)_5$ auch noch nach zweijährigem Aufbewahren unter Stickstoff bei Zimmertemperatur unverändert war.

In der Literatur sind nur noch zwei andere Phosphorsechsringe beschrieben worden; einmal der orthorhombische schwarze Phosphor (71), und zum anderen $(CsPO_2)_6$ aq. (120). Die durchschnittlichen P–P–P–P-Torsionswinkel sind im schwarzen Phosphor 78° (33), und in $(CsPO_2)_6$ $68,6^\circ$ (32). Der Phosphorsechsring in Sesselform ist daher im schwarzen Phosphor etwas flacher und in $(CsPO_2)_6$ viel flacher wie im Hexaphenyl-cyclohexaphosphin (Tab. 1).

Die Strukturen der Formen C und D des Phenyl-polyphosphins, $(C_6H_5P)_n$, sind bisher noch nicht bekannt. Wegen ihrer Unlöslichkeit wurde ihnen eine polymere Struktur zugeschrieben (52, 103). Da die IR-Spektren der Formen C und D, die bisher als Indikation ihrer Verschiedenheit angegeben wurden (52), sich nur sehr wenig voneinander unterscheiden, handelt es sich möglicherweise um die gleiche Form. Dafür sprechen auch die Debye-Scherrer-Aufnahmen. In unserem Labor isolierten wir mehrmals ein unlösliches Phenyl-polyphosphin C mit verschiedenen Fp ($270^\circ C$, $260-280^\circ C$, $240-275^\circ C$, $289-305^\circ C$) (85). Der Fp hängt sehr stark von der Aufheizgeschwindigkeit ab. Bei sehr langsamem Aufheizen wird offensichtlich bereits ein Teil des Polyphosphins in die Form A verwandelt und dadurch der Fp sehr stark erniedrigt. Nach den Debyeogrammen handelt es sich hierbei jeweils um das gleiche Phenyl-polyphosphin, $(C_6H_5P)_n$. Der Wert von n kann aber nicht sehr groß sein, da die Debye-Scherrer-Aufnahmen zeigen, daß das Produkt hochkristallin ist*. Versuche, die Struktur aus diesen Aufnahmen zu bestimmen, waren bisher erfolglos (85).

Es wurde mehrfach erfolglos versucht, Einkristalle von C herzustellen. In Diphenyläther, Tetramethylensulfon und Phosphorsäuretris-dimethylamid, den einzigen bisher gefundenen Lösungsmitteln, mußte man die Suspension bis zum Sieden erhitzen, um klare Lösungen (gelblich) zu erhalten. Beim Abkühlen konnte jeweils nur das Pentamere $(C_6H_5P)_5$ isoliert werden. Diese Umwandlung wurde sehr wahrscheinlich durch die Wärme allein bewirkt. Es ist nämlich bekannt, daß C beim Schmelzen in A übergeht (703).

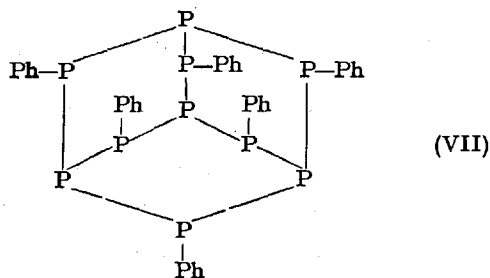
Vorläufige Ergebnisse deuten an (89), daß Cyclopolyphosphine mit substituierten aromatischen Gruppen, abhängig von der Darstellungsart, ebenfalls in verschiedenen Formen auftreten. So wurden bei der *p*-chlorphenylsubstituierten Verbindung, $(ClC_6H_4P)_n$, folgende Formen isoliert mit dem Fp: (A) Fp = $191-194^\circ C$; (B) Fp = $194-198^\circ C$; (C) Fp = $161-165^\circ C$. Molekulargewichtsbestimmungen in Exalton gaben

* Die Möglichkeit, daß dieses unlösliche Phenyl-polyphosphin eine Phosphorvierringstruktur besitzt, kann nicht ausgeschlossen werden.

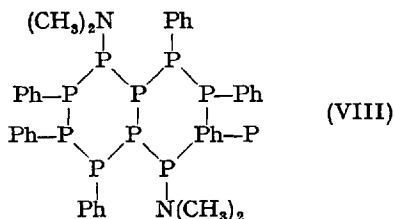
bei den verschiedenen Formen folgende Werte für (A) $n = 5$, (B) $n = 6$ und (C) $n = 4$. Damit würde diesen Verbindungen Phosphorfünf-, Phosphorsechs- bzw. Phosphorvierringstruktur zukommen. Bei der *o*-tolyl-substituierten Verbindung, $(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P})_n$, sind bis heute zwei Formen bekannt mit den Fp (A) $198\text{--}202^\circ\text{C}$, (B) $290\text{--}299^\circ\text{C}$. Form A kristallisiert im tetragonalen System, wahrscheinliche Raumgruppe $J\bar{4}$ (die ebenfalls möglichen Raumgruppen $J4$ und $J4/m$ sind aus Symmetriegründen unwahrscheinlich) mit den Parametern $a = b = 12,89$, $c = 7,60\text{ \AA}$. Es sind 8 Einheiten $o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P}$ in der Einheitszelle. Obwohl die Möglichkeit, daß A monomer oder dimer ist, noch nicht ausgeschlossen werden kann, ist es doch sehr wahrscheinlich, daß die Verbindung Phosphorvierringstruktur, $(o\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{P})_4$, besitzt. Bei Annahme von $Z = 2$ ergibt sich aus dem Zellvolumen ($1262,8\text{ \AA}^3$) und der experimentell bestimmten Dichte ein Molekulargewicht von 487,6, berechnet für Tetramer 488,4 (89). Damit ist zum erstenmal auch bei aromatisch substituierten Cyclopolyphosphinen eine Phosphorvierringstruktur wahrscheinlich gemacht worden. Form B des *o*-Tolyl-cyclopolyphosphins besitzt nach der Molekulargewichtsbestimmung in CHBr_3 Phosphorfünf-ringstruktur. Kürzlich (27a) wurden bei der pentafluorphenyl-substituierten Verbindung, $(\text{C}_6\text{F}_5\text{P})_n$, zwei polymorphe Formen mit den Fp (A) $156\text{--}161^\circ\text{C}$ und (B) 145°C beschrieben. Form A und B zeigten ein dem Pentakis(pentafluorphenyl)-cyclopentaphosphin, $(\text{C}_6\text{F}_5\text{P})_5$, entsprechendes Molekulargewicht. Die beiden Formen, die sich neben den Schmelzpunkten auch in den Debyeogrammen unterscheiden, lassen sich ineinander umwandeln (s. IV, 9) (27a). Weitere Untersuchungen sind nötig, um die Strukturen dieser Verbindungen endgültig zu klären.

d) Höher kondensierte Phosphorringsysteme

Bei der Umsetzung von Phosphortrichlorid mit Dilithium-phenylphosphid (Verhältnis 2:3) erhält man eine gelbe feste Substanz, der nach Analyse und Molekulargewicht (in Benzol) die Zusammensetzung $\text{P}_{10}(\text{C}_6\text{H}_5)_6$ zukommt, und für die eine adamantan-analoge Struktur (VII) (122) vorgeschlagen wurde.

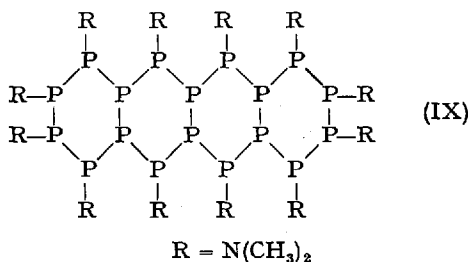


Bei der Wechselwirkung zwischen Dimethylamino-phenylchlorphosphin und Natrium wurde neben dem gewünschten Biphosphin eine Verbindung isoliert, für die eine dekalin-analoge Struktur (VIII) (116) mög-



(Die Stellung der Liganden ist völlig offen)

ich scheint. Und schließlich liefert die Selbstzersetzung des Tetrakis-(dimethylamino)-biphosphins neben anderen Produkten auch ein Polyphosphin der Zusammensetzung $P_{18}[N(CH_3)_2]_{12}$, das möglicherweise eine tetracen-analoge Struktur (IX) besitzt (96).



Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß keine dieser polycyclischen Phosphorringstrukturen bisher gesichert ist.

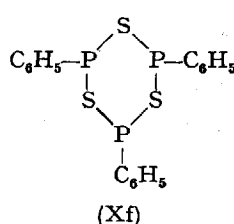
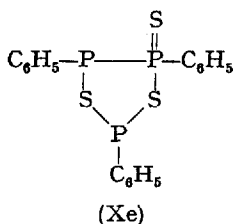
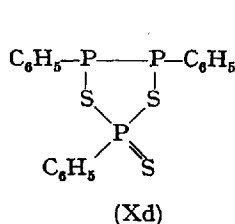
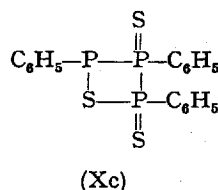
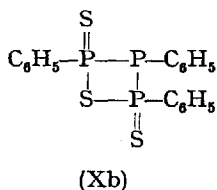
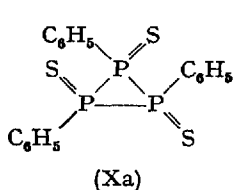
3. Struktur der Schwefel- und Selen-Addukte von Cyclopolyphosphinen

Das Schwefeladdukt von Form A, $(C_6H_5P)_5$, zeigte in Lösung ein dem Vierring $(C_6H_5PS)_4$ entsprechendes Molekulargewicht (74).

Röntgenographische Untersuchungen führten jedoch zu einem anderen Ergebnis (35, 85).

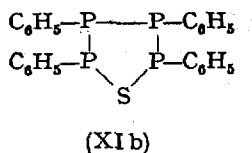
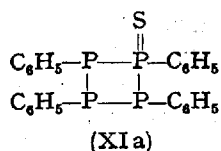
Die Schwefel-Anlagerungsverbindung kristallisiert aus Benzol monoklin mit der Raumgruppe $P2_1$ oder $P2_1/m$ und den Zellparametern: $a = 8,90$, $b = 13,71$, $c = 8,35 \text{ \AA}$, $\beta = 107,5^\circ$. Ein Vergleich der $h0l$ - und $h1l$ -Intensitäten läßt vermuten, daß die nicht-zentrische Raumgruppe $P2_1$ wahrscheinlicher ist. Die beobachtete Dichte von $1,438 \text{ g/ml}$ (Schwebemethode) gibt zusammen mit dem bekannten Volumen für die Einheits-

zelle 6 (oder genauer 6,005) Einheiten $\text{C}_6\text{H}_5\text{PS}$. Da in den beiden möglichen Raumgruppen mindestens 2 Molekeln in der Einheitszelle sein müssen, kann angenommen werden, daß die Molekel trimer ist (35, 85). Für dieses Addukt sind deshalb die Strukturen Xa–f zu diskutieren.



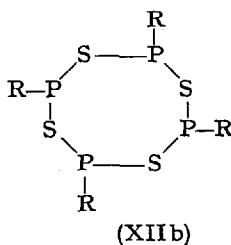
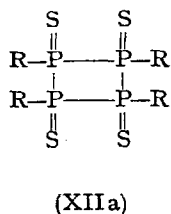
Die zur vollständigen Strukturaufklärung notwendigen Einkristalle des Schwefeladduktes $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PS})_3$ konnten bisher noch nicht gezüchtet werden. Bei all unseren Versuchen wurden immer nur Zwillingskristalle erhalten. Da das Addukt in allen untersuchten Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist, war es bisher auch nicht möglich, das P^{31} -kernmagnetische Resonanzspektrum aufzunehmen. Aus dem IR-Spektrum und massenspektrometrischen Untersuchungen wurde abgeleitet, daß dem Schwefeladdukt, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PS})_3$, Phosphordreiringstruktur (Xa) zukommt (7b). Das von uns hergestellte Schwefeladdukt zeigte im IR-Spektrum allerdings eine schwache Bande bei 578 cm^{-1} , was für die Anwesenheit von P–S–P-Bindungen spricht. Das gleiche Schwefeladdukt, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{PS})_3$, wird offensichtlich auch bei der Umsetzung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ mit Hexamethyl-disilthian oder $[(\text{CH}_3)_2\text{SiS}]_n$ ($n = 2, 3$) erhalten (1). Damit wird nun auch die für das Selenaddukt von Pentaphenyl-cyclopentaphosphin vorgeschlagene Struktur (XXII) (72) in Frage gestellt und sollte nochmals untersucht werden. In diesem Zusammenhang ist es interessant darauf hinzuweisen, daß Hexaphenyl-cyclohexaphosphin (B) in Acetonitril bei Rückfluß (2 h) nicht mit Schwefel reagiert; es wurde quantitativ zurückgewonnen (85).

Ob dem Monoschwefeladdukt, das nach Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_4\text{S}$ besitzt (83), tatsächlich eine Vierringstruktur zukommt (XIa) oder aber ob auch dieses Produkt

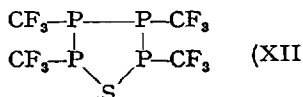


eine Fünfringstruktur mit Einbau des Schwefels in den Ring besitzt (XIb), werden weitere Untersuchungen zu klären haben.

Den Schwefeladdukten der aliphatisch substituierten Cyclotetraphosphine, die durch Umsetzung von primären Phosphinen mit Schwefel erhalten wurden, scheint dagegen nach Molekulargewichtsbestimmungen in Lösung die Summenformel $(\text{RPS})_4$ zuzukommen (84). Ob hier die Phosphorvierringstruktur erhalten geblieben ist (XIIa) oder aber ob auch hier vollständiger oder teilweiser Einbau des Schwefels in den Ring stattfand (XIIb), ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Das IR-Spektrum der Verbindungen, das eine starke Bande für $\text{P}=\text{S}$ bei 630 bis 635 cm^{-1} zeigt, spricht für Struktur XIIa.



Tetrakis(trifluormethyl)-cyclotetraphosphine, $(\text{CF}_3\text{P})_4$, reagiert bei 170 bis 250°C mit Schwefel und gibt hierbei offensichtlich mehrere $\text{P}-\text{S}$ -enthaltende, heterocyclische Verbindungen (73). Bis heute wurde eine Verbindung, $(\text{CF}_3\text{P})_4\text{S}$, rein isoliert, für die auf Grund der Hydrolyseergebnisse, des IR-Spektrums (zeigt eine Bande für $\text{P}-\text{S}-\text{P}$ bei 511 cm^{-1}) und des UV-Spektrums eine Fünfringstruktur mit Einbau des Schwefels in den Ring (XIII) wahrscheinlich gemacht wurde (73).

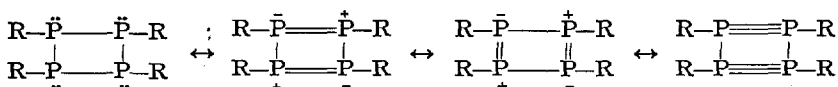


4. Spektroskopische Daten der Cyclopolyphosphine

Die IR-Spektren einer Reihe cyclischer Polyphosphine wurden in der Literatur beschrieben (7, 27a, 52, 74, 103). Die verschiedenen Formen von Phenyl-cyclopolyphosphin zeigen dabei voneinander nur wenig ver-

schiedene Absorptionen im IR (52). Aus den Ramanspektren aliphatisch substituierter Cyclotetraphosphine (2, 7) wurde geschlossen, daß die symmetrische Ringvibration zwischen 390 und 410 cm^{-1} , und die asymmetrische Ringvibration zwischen 465 und 490 cm^{-1} absorbiert (2). Die Ramanspektren der Formen A, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$, und B, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_6$, im festen Zustand wurden mit der Annahme interpretiert, daß diese Formen Phosphorvierringstruktur besitzen (3). Da inzwischen durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig feststeht, daß Form A eine Phosphorfünfring- (30) und Form B eine Phosphorsechsringstruktur besitzt (31, 32), scheint diese Interpretation falsch zu sein.

Aus den intensiven Absorptionen im Ultraviolettpektrum aller bisher vermessenen Cyclopolyphosphine (52, 82) und der Tatsache, daß die aliphatisch substituierten Cyclopolyphosphine nichtbasisch sind, wurde geschlossen, daß in dieser Verbindungsklasse weitgehende Elektronendelokalisierung unter Ausbildung von $\text{p}_\pi\text{-d}_\pi$ -Bindungen stattfindet, z. B.:



Bemerkenswerterweise wurde bisher aber bei allen durch Röntgenstrukturanalyse untersuchten Phosphorringverbindungen der gleiche P-P-Bindungsabstand, der einer Einfachbindung entspricht (Tab. 1), gefunden, und eine merkliche Verkürzung der P-P-Bindungen ließ sich im kristallinen Zustand in keinem Fall nachweisen.

Bei den CF_3 -substituierten Cyclopolyphosphinen gibt der Vierring, $(\text{CF}_3\text{P})_4$, in der Gasphase im UV-Spektrum drei Maxima, während der Fünfring $(\text{CF}_3\text{P})_5$ nur ein Maximum zeigt. Ähnliches wurde auch bei den aliphatisch substituierten Cyclopolyphosphinen im UV-Spektrum beobachtet. So zeigte $(\text{CH}_3\text{P})_5$ nur ein Maximum, während die cyclo- C_6H_{11} -, Et_2CH -, $i\text{-C}_4\text{H}_9$ - und $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ -substituierten Cyclotetraphosphine drei Maxima gaben (52). Drei Maxima wurden als indikativ für Phosphorvierringstruktur angesehen. Unter anderem wurde daraus, daß Form B des Phenyl-cyclopolyphosphins, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_6$, in der Gasphase (bei 190°C) ebenfalls drei Maxima im UV-Spektrum zeigte, geschlossen, daß dieser Verbindung ebenfalls Phosphorvierringstruktur zukommt (52). Da aber heute eindeutig feststeht, daß Form B Phosphorsechsringstruktur besitzt, muß man annehmen, daß bei der hohen Temperatur (190°C) bereits Zersetzungsprodukte von Form B vermessen wurden, oder aber daß drei Maxima im UV-Spektrum nicht immer Phosphorvierringstruktur anzeigen.

In CHCl_3 -Lösung zeigen die Formen A, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$ (119), und B, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_6$ (103), des Phenyl-cyclopolyphosphins im UV-Spektrum fast gleiche Absorption, die bei 360 $\text{m}\mu$ beginnt, und bei 245 $\text{m}\mu$ ($\log E_{\text{max}}$ für A 4,12 und für B 4,25) zu einem Maximum führt (103).

Im P^{31} -NMR-Spektrum zeigen die Cyclopolyphosphine Äquivalenz der Phosphoratome durch ein Signal an, dessen Lage in Abhängigkeit vom Sub-

stituenten stark variiert (26, 43, 52, 62, 94). Während nach einem Bericht (43) die Ringgröße in $(\text{EtP})_n$ ($n = 4, 5$) keinen Einfluß auf die chemische Verschiebung haben soll, sollen nach einer anderen Arbeit (26) die verschiedenen Ringgrößen in den Verbindungen $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_n$ und $(\text{C}_4\text{H}_9\text{P})_n$ verschiedene chemische Verschiebungen zeigen (Diskussion s. II, 2b). Die chemischen Verschiebungen der einzelnen Verbindungen sind in Tab. 3 angegeben.

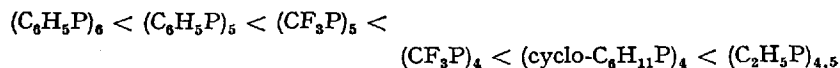
Im H^1 -NMR-Spektrum des Pentamethyl-cyclopentaphosphins geben die Methylprotonen ein breites Signal, was auf die Nichtäquivalenz der CH_3 -Gruppen schließen läßt (28, 110). Dies ist dann zu erwarten, wenn die Phosphoratome keinen ebenen Ring bilden.

Pentaphenyl-cyclopentaphosphin, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$, gibt in CS_2 -Lösung im H^1 -NMR-Spektrum vier scharfe Signale bei 2,95, 2,81, 2,87 und 2,75 ppm (in abnehmender Intensität), während Hexaphenyl-cyclohexaphosphin scharfe Signale bei 2,94, 2,98, 3,04, 3,08 (abnehmende Intensität) und ein breites Signal bei 2,65 ppm zeigt (52).

Pentakis(pentafluorphenyl)-cyclopentaphosphin zeigt im F^{19} -kernmagnetischen Resonanzspektrum Signale für ortho-, meta- und para-Fluorsubstitution bei +126,41 (breites, komplexes Signal), +160,06 (Triplett mit Feinstruktur) und +149,47 ppm (ungefähres Triplett) (CCl_3F als Standard) (27a). Aus der Verschiebung der para- F^{19} -Resonanz wurde geschlossen, daß der π -Elektronenentzug des Phosphorfünfringes ungefähr gleich groß ist wie der einer Phenylgruppe.

5. Thermische Stabilität der Cyclopolyphosphine

Die thermische Stabilität der Cyclopolyphosphine ist stark vom Substituenten abhängig und scheint in folgender Reihenfolge zuzunehmen:



So zersetzen sich die Phenyl-cyclopolyphosphine bereits beim Fp oder kurz oberhalb (71, 74, 85), während die Äthyl-Verbindung bei Normaldruck unzersetzt destilliert werden kann (67).

Andere physikalische Daten der bis heute bekannten Cyclopolyphosphine sind in Tab. 3 angegeben.

III. Darstellung von aliphatisch und aromatisch substituierten Cyclopolyphosphinen

1. CF_3 -substituierte Cyclopolyphosphine

Die erste eindeutig als cyclisches Polyphosphin identifizierte Verbindung war das Tetrakis(trifluormethyl)-cyclotetraphosphin (87). Kurz darauf wurde gefunden, daß bei der Synthese des Phosphorvierringes auch der Phosphorfünfring, Pentakis(trifluormethyl)-cyclopentaphosphin und

Tabelle 3. *Physikalische Daten der Cyclopolyphosphine (RP)_x*

R	x	Kp [°C/mm Hg]	Fp [°C]	d ₄ ²⁰	pt.-chem. Versch. (85 proz. H ₃ PO ₄ als Ref.)	Darst.- Meth. III	Literatur
CH ₃	5	86/2 · 10 ⁻⁴ ; 99/0,2 110–111/1; 123/2			–21 (CS ₂) (52)	2b, d	(7, 51, 52, 76, 77, 170)
CF ₃	4	135/760 ¹	66,4	2,0 ²		1	(17, 20, 81, 82, 118)
CF ₃ C ₂ H ₅	5 4,5	190/760 ³ 112–114/2 · 10 ⁻⁴ 123/0,2; 124–129/0,05 168–170/15	–33	1,60 ⁴	–17 (CS ₂) (52); –16 (26) –15,7 (42, 43) –15,8 (47)	1 2a, b, e, f	(18, 20, 21, 82) (7, 26, 52, 67, 76)
n-C ₃ H ₇	4 ⁵	140–145/0,03 120–124/1,0			–13 (52) –53, –16, –12 (26) ⁵ +66 (52)	2a, c, e	(26, 52, 53)
i-C ₄ H ₉ NCCH ₂ CH ₂	4 4	110–114/0,04	23–24 87–89		–2 (52) –14 (52); –13 –17 (26) ⁷ ; –10 (101)	2b 2a 2a, e	(52) (52) (26, 52, 101)
n-C ₄ H ₉	4 ⁵	170/0,02 136–140/7 · 10 ⁻³ 140/0,1 ⁸ ; 145–148/1,0			–13 (52)	2a, b	(52, 53)
tert.-C ₄ H ₉ (C ₂ H ₅) ₂ CH	4 4	167–169 91–92; 92–93			+57,8 ± 0,5 (62) +70 (52)	2b 2c	(62) (52, 53)
cyclo-C ₆ H ₁₁	4	219–220; 222–224			+70 (52)	2a, c, f	(52, 68)
n-C ₈ H ₁₇ C ₆ H ₅ (Form A)	4 ⁵ 5	230/0,1 150; 151–152 153–155; 154–156		1,324	–13 (52) +9 (CS ₂) (52) +4,4 (C ₆ H ₆) (41) +4,6 (C ₆ H ₆) (94)	2a, b 2a, b, d, f 3a, b, c	(52) (40, 52, 56, 71, 73, 74, 76, 85, 99, 103, 122) (52, 85, 103, 119)
C ₆ H ₅ (Form B)	6	188–192; 193		1,257 bis 1,275 ⁸		2a, b	
C ₆ H ₅ (Form C)	x ⁹	252–256; 260–280 240–275; 289–305 ¹⁰		1,3281		2a	(52, 85, 103)

C_6H_5 (Form D) x ⁹	260–285	2a	(52)
$o-CH_3C_6H_4$ (Form A) 4 ¹¹	198–202	2a	(89)
$o-CH_3C_6H_4$ (Form B) 5	290–299	2a	(89)
$p-ClC_6H_4$ (Form A) 5 ¹²	187–190	2a	(89)
$p-Cl_2H_4$ (Form B) 6 ¹³	194–198	2a	(89)
$p-ClC_6H_4$ (Form C) 4,5 ¹⁴	161–165	2a	(89)
$p-FC_6H_4$ x ⁹	167–169 ¹⁵	2a	(106)
$p-CH_3OC_6H_4$ 5	188–192	3b	(40)
$p-C_2H_5OC_6H_4$ 5	188	3b	(40)
C_6F_5 (Form A) 5	156–161	2b	(27a)
C_6F_5 (Form B) 5	145	2b ¹⁶	(27a)
$\beta-C_{10}H_7$ x ⁹		3b	(40)
			–3,3 (40)

¹ Ber. aus Dampfdruckgleichung für Flüssigkeit: $\log p_{\text{mm}} = 8,3935 - 2251,6/T$; für Festkörper $\log p_{\text{mm}} = 11,7239 - 3384,6/T$ (82).

² Dichte bei +66,4 °C (Flüssigkeit) ist 1,54.

³ Dampfdruckgleichung $\log p_{\text{mm}} = 6,9302 - 0,004913 T + 1,75 \log T - 2982,6/T$ (82).

⁴ Bei 25 °C; Dichte bei –100 °C (Festkörper) ist 2,12.

⁵ Wahrscheinlich ein Gemisch von Vier- und Fünfring (26).

⁶ Nach (26) sollen die 3 Signale durch verschiedene Ringgrößen hervorgerufen werden (s. II, 2b).

⁷ Nach (26) sollen die 2 Signale durch verschiedene Ringgrößen hervorgerufen werden (s. II, 2b).

⁸ Dichte hängt von Kristallstruktur ab (s. Tab. 2).

⁹ Molekülgröße unbekannt.

¹⁰ Fp hängt von Aufheizgeschwindigkeit ab (85).

¹¹ Molekulargewicht bestimmt aus Zellvolumen und Dichte: Gef. 487,6; ber. für Tetramer 488,4 (89).

¹² Molekulargewichtsbest. in Exalton gab für x: 5,09; 4,91; 5,36; 5,19 (89).

¹³ Molekulargewichtsbest. in Exalton gab für x: 5,72; 5,89; 6,06; 5,63; 5,63 (89).

¹⁴ Molekulargewichtsbest. in Exalton gab für x: 4,59; 4,71; 4,35; 4,35 (89).

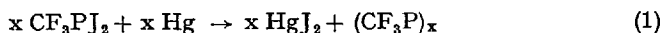
¹⁵ Aus THF/H₂O; Nach Umkristallisieren aus C₆H₆/Äthylacetat Fp = 195–197 °C (106).

¹⁶ Durch Sublimation von Form A, oder Lösen von Form A in Äther.

höhermolekulare Produkte entstehen (82). Aus dem UV-Spektrum des gelb-grünen polymeren Anteils wurde geschlossen, daß die Farbe wahrscheinlich durch die Anwesenheit des Sechsrings, Hexakis(trifluormethyl)-cyclohexaphosphin bedingt sei (82).

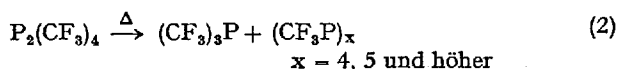
Die Herstellung der trifluormethyl-substituierten, cyclischen Polyphosphine gelang durch drei unabhängige Synthesen:

a) Die Umsetzung von CF_3PJ_2 mit einem großen Überschuß Quecksilber bei Raumtemperatur liefert nach Gl. (1) eine quantitative Ausbeute an Ringverbindungen, bestehend aus 60 % Vierring und 40 % Fünfring (17, 81, 82). Wegen der leichten Zugänglichkeit von CF_3PJ_2 dürfte sie die einfachste und ergiebigste Methode zur Darstellung dieser Verbindungsklasse sein. Statt mit Quecksilber kann die Reduktion auch mit Antimonpulver bei 100°C ausgeführt werden (12).

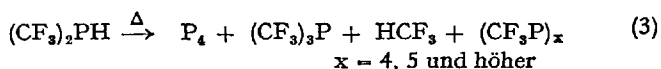


Eine 70proz. Ausbeute der Gleichgewichtsmischung an Vier- und Fünfring wird auch aus CF_3PBr_2 und Quecksilber bei Raumtemperatur erhalten (14).

b) Durch Pyrrolyse des Biphosphins $(\text{CF}_3)_2\text{P}-\text{P}(\text{CF}_3)_2$ bei 300–350°C erhält man neben $(\text{CF}_3)_3\text{P}$ auch ein Gemisch an cyclischen Polyphosphinen, bestehend aus 30 % Vier- und 7 % Fünfring und polymeren Produkten (18, 82).



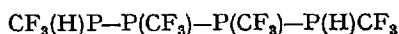
c) Die thermische Zersetzung des sec. Phosphins $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ bei 350°C gibt neben weißem Phosphor und $(\text{CF}_3)_3\text{P}$ auch 54 % Vier- und 6 % Fünfring und höhere Polymere (18, 82).



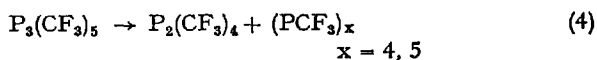
d) Verschiedene Methoden

Inzwischen wurden weitere Bildungsweisen für trifluormethyl-substituierte Cyclopolyphosphine gefunden. So gab die Behandlung von weißem Phosphor mit CF_3 -Radikalen (aus HCF_3 und Bz_2O_2) den cyclischen Vierring (118). Die thermische Zersetzung des Biphosphins $(\text{CF}_3\text{PH})_2$ bei 225°C lieferte hauptsächlich den Vierring und CF_3PH_2 neben wenig Fünfring (82). Während die katalytische Zersetzung von 1,2,3-Tris(trifluormethyl)-triphosphin, $\text{CF}_3(\text{H})\text{P}-\text{P}(\text{CF}_3)_2-\text{P}(\text{H})\text{CF}_3$, an Nickel bei

Raumtemperatur das primäre Phosphin CF_3PH_2 und ein Gemisch des Vier- und Fünfringes lieferte (82), gab dasselbe Triphosphin in Kontakt mit Quecksilber, oder noch schneller in Gegenwart einer Phosphinbase wie $(\text{CH}_3)_3\text{P}$, das Biphosphin $(\text{CF}_3\text{PH})_2$ und Cyclophosphin $(\text{CF}_3\text{P})_n$ unbekannter Ringgröße (27). In gleicher Weise lieferte die katalytische Zersetzung des 1,2,3,4-Tetrakis(trifluormethyl)-tetraphosphins,



ein Gemisch des Vier- und Fünfringes neben CF_3PH_2 und $(\text{CF}_3\text{PH})_2$ (27). Da die oben erwähnten Biphosphine, Triphosphine und Tetraphosphine ihrerseits durch Hydrolyse des Vier- und Fünfringes, $(\text{CF}_3\text{P})_4$ und $(\text{CF}_3\text{P})_5$, entstanden, wird man sie kaum zu deren Gewinnung wieder verwenden. Der Vollständigkeit halber sei erwähnt, daß man auch bei der Zersetzung des unsymmetrischen Biphosphins $\text{CF}_3(\text{H})\text{P}-\text{P}(\text{CF}_3)_2$ und von Pentakis(trifluormethyl)-triphosphin neben $(\text{CF}_3)_2\text{PH}$ und dem Biphosphin $\text{P}_2(\text{CF}_3)_4$ ein Gemisch an Vier- und Fünfring erhält (20) (z. B.

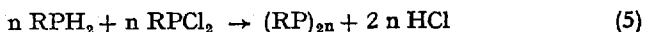


Gl. 4). Auch die Entschwefelung von $(\text{CF}_3\text{P})_4\text{S}$ mit Trimethylphosphin liefert eine Gleichgewichtsmischung an $(\text{CF}_3\text{P})_4$ und $(\text{CF}_3\text{P})_5$ (73).

2. Aliphatisch substituierte Cyclopolyphosphine

a) Aus RPH_2 und RPCl_2

Die älteste Methode zur Knüpfung von P–P-Bindungen, nämlich die Umsetzung von primären Phosphinen mit Alkyl- oder Aryldichlorphosphinen nach *Köhler* und *Michaelis* (71) ist immer noch eine der gebräuchlichsten zur Herstellung von cyclischen Polyphosphinen (Gl. 5).



Angaben über die Herstellung von cyclischen Polyphosphinen nach dieser Methode finden sich in Tab. 4.

Während die aromatisch substituierten primären Phosphine schon bei Raumtemperatur mit Aryldichlorphosphinen reagieren, sind bei den aliphatisch substituierten Derivaten höhere Temperaturen nötig. Die Reaktion wird durch siedende Lösungsmittel wie Benzol oder Toluol begünstigt. Bei Anwesenheit von sperrigen Gruppen sind noch höher siedende Lösungsmittel wie Xylol zur Vervollständigung der Reaktion nötig. Mit Ausnahme vom β -cyanoäthyl-substituierten Cyclotetraphosphin sind die Ausbeuten durchweg gut.

Tabelle 4. Herstellung von Cyclopolyphosphinen nach
 $RPH_2 + R'PCl_2 \rightarrow (RP)_n + 2n HCl$

R	n	Lsgsm.	Temp. [°C]	Ausb. [%]	Literatur
Et	4,5	Toluol	110	81,8	(7, 67)
<i>n</i> -C ₃ H ₇	4 ¹	Benzol	50	92	(52)
NCCH ₂ CH ₂	4	CHCl ₃ /Pyridin	0	43	(52)
<i>n</i> -C ₄ H ₉	4 ¹	Benzol	78	82	(52)
<i>i</i> -C ₄ H ₉	4	Xylol	140	78	(52)
cyclo-C ₆ H ₁₁	4	Toluol	110	79	(52, 68)
<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	4 ¹	Toluol	110	92	(52, 53)
C ₆ H ₅ (Form A)	5	Äther	35	84–93	(34, 52, 73, 74, 85, 99)
(Form A)	5 ²	ohne Lsgm.	20		(71, 103)
(Form B)	6 ³	Benzol	unbek.	77	(52)
(Form B)	6 ³	Benzol	20	81	(35, 85)
(Form B)	6 ³	Benzol/Et ₃ N	20	96,5	(85)
(Form B)	6 ²	ohne Lsgm.	20		(103, 119)
(Form C)	n ⁴	ohne Lsgm.	20	100	(85, 103)
(Form C)	n ⁴	Benzol	20	100	(52)
(Form D)	n ⁴	Cyclohexan	20	96	(52)
<i>o</i> -CH ₃ C ₆ H ₄ (Form A)	4	Äther	25	86	(89)
(Form B)	5	Benzol	20	65,5	(89)
(Form B)	5	ohne Lsgm.	20	86	(89)
<i>p</i> -ClC ₆ H ₄ (Form A)	5 ⁵	Äther	35	97	(89)
(Form B)	6 ⁵	Benzol	20		(89)
(Form C)	(4) ⁵	ohne Lsgm.	20	95	(89)

¹ Enthält nach neueren Untersuchungen auch den Fünfring (26).

² Bei größeren Ansätzen entsteht fast ausschließlich Form C.

³ Manchmal wurde gleichzeitig der Fünfring gebildet (52, 85).

⁴ Molekülgröße unbekannt.

⁵ n ist noch unsicher.

Wie bereits in der Tabelle angedeutet, entstehen nach Gl. (5) nicht immer einheitliche Produkte. So wurde entgegen einem früheren Bericht (67) jetzt beobachtet, daß bei der Herstellung von Tetraäthyl-cyclo-tetraphosphin nach Gl. (5) gleichzeitig auch Pentaäthyl-cyclopentaphosphin entsteht (7). Es sind Anzeichen dafür vorhanden (25, 26), daß auch bei den mit längeren Alkylketten substituierten Produkten neben dem Vierring höhermolekulare Verbindungen gebildet werden.

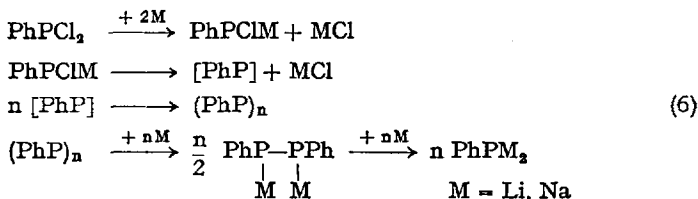
Bei der Herstellung der aromatisch substituierten Cyclopolyphosphine nach Gl. (5) hängt die Ringgröße hauptsächlich von der Quantität der Reaktionsteilnehmer, vom Lösungsmittel und der Temperatur ab. So entsteht in Äther bevorzugt der Fünfring, in Benzol der Sechsring und ohne Lösungsmittel ein Cyclopolyphosphin, dessen Ringgröße noch nicht mit Sicherheit bekannt ist (35, 52, 85, 89) (s. II, 2c).

b) Aus RPX_2 und einem Reduktionsmittel

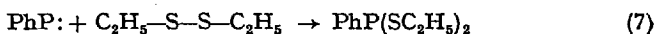
Um den Umgang mit primären Phosphinen, die *sehr toxisch* und an der Luft *selbstentzündlich* sind, und außerdem auch höchst unangenehm riechen (86), zu vermeiden, wurden in letzter Zeit cyclische Polyphosphine direkt durch Reduktion aus dem entsprechenden Alkyl- oder Aryldihalogenphosphin hergestellt. Als Reduktionsmittel wurden neben einfachen und gemischten Hydriden wie LiH (7, 56, 99) und $LiAlH_4$ (8, 52, 56, 90, 99, 103, 106) auch Alkali und Erdalkalimetalle wie Li (10, 51–53), Na (62, 99) und Mg (52, 75, 76, 85), sowie Zink (107), Quecksilber (9, 27a, 81, 82, 122) und Antimon (12) verwendet.

Angaben über die Ausbeuten finden sich in Tab. 5.

Ist das Reduktionsmittel im Überschuß vorhanden, so tritt häufig weitere Reaktion unter Bildung von primären Phosphinen oder Phosphiden ein, z. B.



Diese Reaktionen werden im Abschn. IV ausführlicher besprochen. Als Zwischenprodukt scheint bei der Reaktion von Organodichlorphosphinen mit Metallen und möglicherweise auch mit Hydriden das den Carbenen und Imenen entsprechende „Phosphiniden“, RP , zu entstehen. So wurde die Bildung von Phenyl-dithio-phosphonigsäurediäthylester in der Reaktion von Phenyl-dichlorphosphin mit Zink in Gegenwart von Diäthyl-disulfid durch das Auftreten von „Phenylphosphiniden“, PhP , erklärt (107) (Gl. 7).



In Gegenwart von Benzil konnte 1,1'-Spiro-bis(phosphadioxol) (XIV) isoliert werden (107) (Gl. 8).

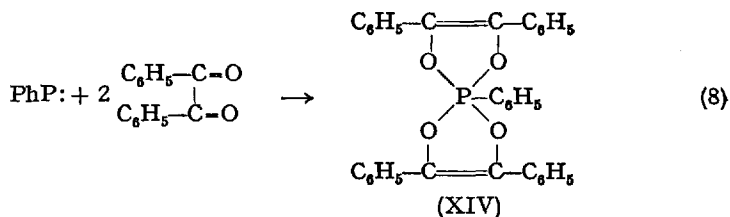


Tabelle 5. Darstellung von cyclischen Polyphosphinen, $(RP)_n$ aus RPX_2 und Reduktionsmitteln

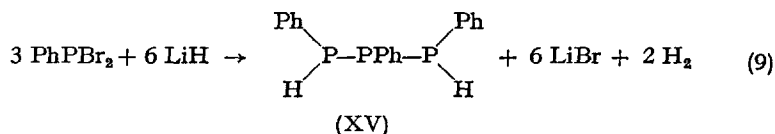
X	R	n	Redukt.-mittel	Lsgsm.	Temp. [°C]	Ausb. [%]	Literatur
Cl	CH ₃	5	Li	THF	-40	63	(51, 52)
		5	LiH	THF	78	66	(7)
		5	Mg	THF	-30	19	(52)
Br	CH ₃	5	Mg	Äther/Benzol	50	53,5	(76)
Cl	C ₂ H ₅	(4) ¹	Li	THF	78	81	(52)
		4,5	LiH	THF	78	58	(7)
		(4) ¹	Mg	THF	50	70	(52)
Br	C ₂ H ₅	4,5	Mg	Äther/Benzol	50	77	(76)
Cl	i-C ₃ H ₇	4	Mg	THF	50	80	(52)
Cl	i-C ₄ H ₉	4	Li	THF	78	60	(52, 53)
			Mg	THF	50	60	(52)
Cl	t-C ₄ H ₉	4	Na	Dioxan	100	63	(62)
Cl	n-C ₆ H ₁₇	(4) ¹	Mg	THF	78	46	(52)
Cl	C ₆ H ₅	²	Li	THF	-40		(10)
Cl	C ₆ H ₅		LiH	THF	78	80	(56, 99)
Cl	C ₆ H ₅		LiAlH ₄	Äther	0-5	82	(8, 52, 56, 90, 99, 103)
Cl	C ₆ H ₅		Na	Octan	105	72	(99)
Cl	C ₆ H ₅		Mg	THF od. Äther	30-50	84	(52, 85)
Br	C ₆ H ₅		Mg	Äther/Benzol	50	76	(75, 76)
Cl	C ₆ H ₅		Zn	THF	25		(107)
Br	C ₆ H ₅		Hg	Benzol	80	91	(122)
Cl	C ₆ H ₅		(C ₄ H ₉) ₃ P		20	30	(46)
Cl	p-FC ₆ H ₄	n ³	LiAlH ₄	Äther		20	(106)
Cl	o-CH ₃ C ₆ H ₄	5	LiAlH ₄	Äther	0-6	87	(90)
Br	C ₆ F ₅	5	Hg	Äther	20	91	(27a)
J	C ₆ F ₅	5	Hg	ohne Lsgm.			(27a)

¹ Enthält nach (26) auch den Fünfring.² Obwohl bei allen aufgeführten Verfahren zur Herstellung von $(PhP)_n$ in der Literatur angegeben ist, daß jeweils der Vierring entsteht, konnten wir zeigen, daß in allen Fällen der Fünfring, und bei der Reduktion mit Mg neben dem Fünfring auch der Sechsring gebildet wird (85).³ Molekülgröße unbekannt (106).

Allerdings beweisen diese Reaktionen nicht zwingend das Auftreten von Phenylphosphiniden als Zwischenprodukt, denn die Endprodukte könnten auch direkt durch Reaktion mit dem cyclischen Polyphosphin (z.B. $(C_6H_5P)_6$) entstanden sein. Daß derartige Reaktionen tatsächlich eintreten, konnte kürzlich bei der Umsetzung von weißem Phosphor mit Disulfiden, die zu Trialkyl-trithiophosphiten in hohen Ausbeuten führte (123), gezeigt werden. Die erfolglosen Versuche, das bei der Reduktion

mit Li oder Mg eventuell als Zwischenprodukt auftretende „Phosphiniden“, RP , an Cyclohexen, Butadien oder Tolan anzulagern (52), sprechen gegen das Auftreten des „Phosphinidens“ bei diesen Reaktionen.

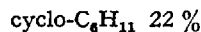
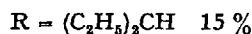
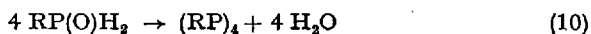
Bei Unterschluß an Reduktionsmittel können sich Zwischenverbindungen bilden, die in manchen Fällen isolierbar sind. So wurde bei der Umsetzung von Phenyldibromphosphin mit LiH in benzolischer Lösung bei 5°C das 1,2,3-Triphenyl-triphosphin (XV) isoliert (122) (Gl. 9).



Ebenso wie aus primären Phosphinen und Organodichlorphosphinen entstehen auch bei der Reduktion von Organodihalogenphosphinen mit Metallen und Metallhydriden nicht immer einheitliche Produkte. Z.B. konnte entgegen einem früheren Bericht (52, 67) bei der Herstellung von Tetraäthyl-cyclotetraphosphin aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{PCl}_2$ und LiH oder aus $\text{C}_2\text{H}_5\text{PBr}_2$ und Mg jetzt auch gleichzeitig die Bildung von Pentaäthyl-cyclopentaphosphin (7, 76) beobachtet werden. In gleicher Weise liefert die Reduktion von Phenyldichlorphosphin mit Mg in THF neben dem Fünfring auch den Sechsring (85). Ein vorläufiger Bericht weist darauf hin (25, 26), daß allgemein bei der Reduktion von Alkyldichlorphosphinen mit Mg neben dem Vierring auch höhermolekulare Verbindungen gebildet werden.

c) Durch thermische Zersetzung von primären Phosphinoxiden

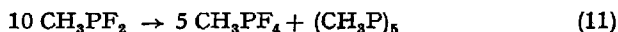
Die Umwandlungen von primären Phosphinoxiden in Cyclotetraphosphine sind die ersten Beispiele der Bildung von P–P-Bindungen durch Wasserabspaltung (52, 53). Die Kondensation setzt beim Erwärmen der rohen Phosphinoxide im Vakuum bei 60°C ein (Gl. 10).



Die Ausbeuten sind mäßig, wahrscheinlich bedingt durch die Disproportionierung der primären Phosphinoxide in primäre Phosphine und Phosphonsäuren.

d) *Durch Disproportionierung von Alkyldifluorphosphinen*

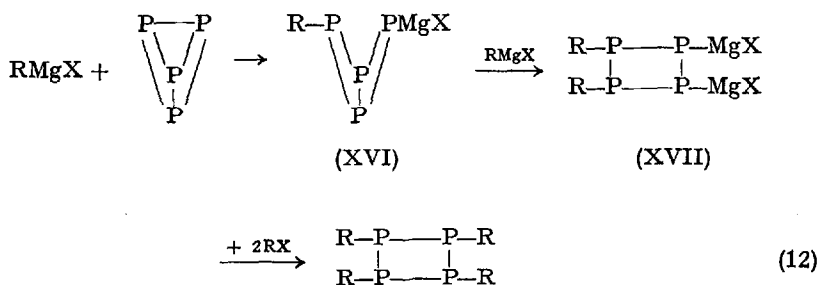
Methyl-difluorphosphin disproportioniert bereits bei Raumtemperatur (77, 110), und noch schneller bei 40°C (77) in Methyl-tetrafluorphosphoran und Pentamethyl-cyclopentaphosphin (Gl. 11). Auch andere



Alkyl- und Aryl-difluorphosphine, wie ClCH_2PF_2 (95) und $\text{C}_6\text{H}_5\text{PF}_2$ (109) scheinen eine Disproportionierung nach Gl. (11) zu erleiden. Für das anfallende Phenyl-cyclopolyphosphin wurde die Phosphorfünfringstruktur gesichert (109).

e) *Aus weißem Phosphor, Grignardverbindung und Alkylhalogenid*

Im Gegensatz zu den Reaktionen des weißen Phosphors mit Phenyllithium oder Phenylatrium und Alkylhalogeniden, die sekundäre und tertiäre Phosphine geben, liefert die Umsetzung des weißen Phosphors mit Butylmagnesiumbromid und Butylbromid (Verhältnis 1 : 2 : 2) in kochendem THF (Rückfluß) neben 6% Dibutylphosphin und Spuren Tributylphosphin als Hauptprodukt Tetrabutyl-cyclotetraphosphin⁷



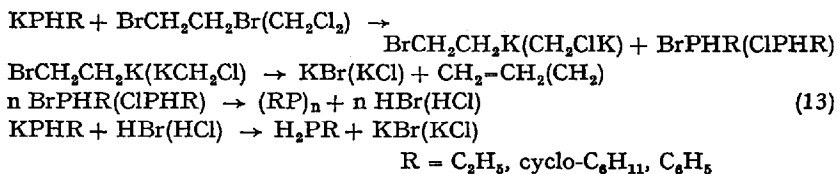
(42%) (101, 102) (Gl. 12). Wahrscheinlich läuft der Prozeß jedoch nicht so einfach ab, wie er in Gl. (12) dargestellt ist. Es ist anzunehmen, daß die Zwischenprodukte XVI und XVII mit unverändertem Phosphor zu komplexen Phosphiden reagieren, die dann im Verlaufe der Reaktion wieder abgebaut werden.

Nach neueren Berichten scheint diese Reaktion allgemein zur Herstellung von destillierbaren cyclischen Polyphosphinen geeignet zu sein (25, 27).

⁷ Nach (26) ein Gemisch an Vier- und Fünfring.

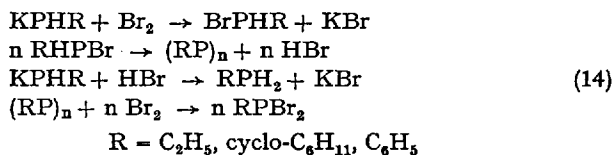
f) *Verschiedene Verfahren zur Herstellung von Cyclopolyphosphinen*

Bei Versuchen, disekundäre Diphosphine aus primären Phosphinen (59) oder Alkaliphosphiden und Methylendichlorid oder 1,2-Dibromäthan herzustellen, wurde in allen Fällen ein Metall-Halogen austausch unter Bildung von cyclischen Polyphosphinen beobachtet (59, 60, 66) (Gl. 13).



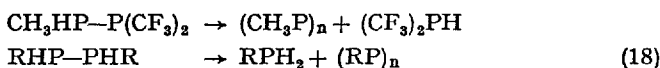
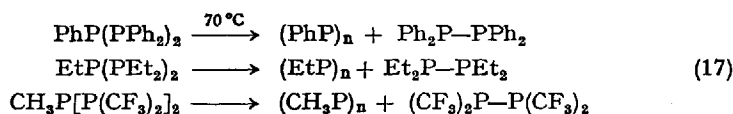
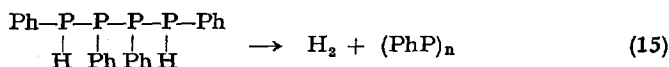
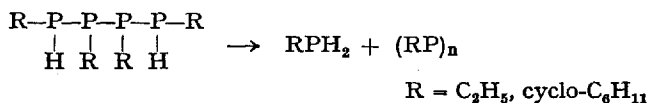
Ein früherer Bericht (63), wonach sich aus KPHC_6H_5 und $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{Br}$ oder CH_2Cl_2 ein disekundäres Biphosphin, PhHP-PhPh , bilden sollte, hat sich als falsch erwiesen (66). Dagegen bleibt bei Verwendung von 1,2-Dichloräthan oder längerkettigen α, ω -Dihalogenalkanen der Metall-Halogen austausch aus (59, 60, 63), wohl bedingt durch die geringere Polarisierbarkeit und höhere Elektronegativität des Chlors.

Bei der Behandlung von primären Alkaliphosphiden mit Brom werden ebenfalls cyclische Polyphosphine gebildet (59, 60, 66) (Gl. 14).



Es wird angenommen, daß das als Zwischenprodukt gebildete Bromphosphin, RPHBr , in HBr und ein cyclisches Polyphosphin zerfällt. Gleichzeitig bilden sich nach Gl. (14) auch primäre Phosphine und Organodibromphosphine.

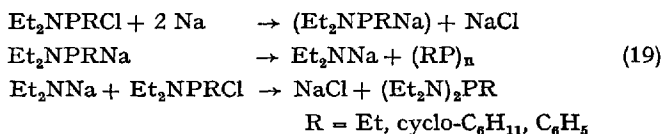
Cyclische Polyphosphine entstehen auch häufig als Zerfallsprodukte von langkettigen Polyphosphinen. So konnten bei allen Versuchen, kettenförmige Tetra- oder Hexaphosphine herzustellen (65, 66, 122), jeweils nur deren Zerfallsprodukte, nämlich primäres Phosphin oder Biphosphin und ein cyclisches Polyphosphin isoliert werden (Gl. 15–16). Triphosphine (Gl. 17) und Biphosphine (Gl. 18) zersetzen sich bei leichtem Erwärmen oder bei Einwirkung von Sonnenlicht in Biphosphine, Phosphine und Cyclopolyphosphine (15, 65, 66, 122). Interessanterweise treten bei den Zersetzungsreaktionen nach Gl. (17) und (18) aliphatisch substituierte Cyclopolyphosphine wie $(\text{EtP})_n$ (122) und $(\text{CH}_3\text{P})_n$ (15) auf, deren Molekulargewicht wesentlich größer als das dem Vier- oder Fünfring entsprechend



zu sein scheint. So soll $(\text{EtP})_n$ eine rotbraune, in organischen Lösungsmitteln unlösliche Substanz (122), und $(\text{CH}_3\text{P})_n$ eine hochviscose (15) oder feste, bei erhöhter Temperatur flüchtige Substanz sein (177).

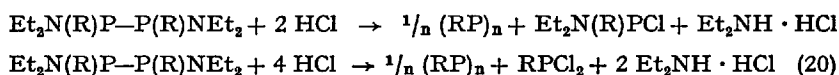
Auch die thermische Zersetzung der diskundären Diphosphine, $\text{CH}_3\text{HPCH}_2\text{PHCH}_3$ (117) und $\text{PhHPCH}_2\text{CH}_2\text{PHPh}$ (69), lieferte neben primären Phosphinen und sekundären Phosphinen auch Cyclopolyphosphine.

Bei Versuchen, Diäthylamino-diorganobiphosphine durch reduktiven Halogenentzug mittels Natrium (112, 116) oder Quecksilber (116) aus Diäthylamino-organo-halogenphosphinen in siedendem Dioxan herzustellen, wurden ausschließlich cyclische Polyphosphine und Bis(diäthylamino)-organophosphine gebildet (112, 116). Es wurde folgender Reaktionsablauf vorgeschlagen (Gl. 19):

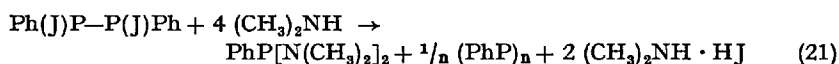


Erst bei Ausführung der Reaktion bei -10 bis -20°C und Verwendung der reaktiveren Natrium-Kalium-Legierung konnten die Biphosphine erhalten werden. Behandlung dieser Biphosphine mit HCl führte je nach den angewandten Mol-Verhältnissen zu Diäthylamino-organochlorphosphinen oder Organo-dichlorphosphinen und Cyclopolyphosphinen (177) (Gl. 20).

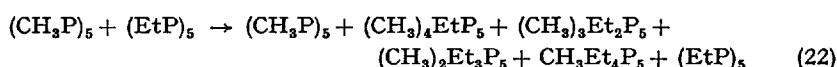
Struktur, Darstellung und Reaktionen von Cyclopolyphosphinen



Schließlich führte auch die Umsetzung von 1,2-Diphenyl-1,2-dijodbiphosphin mit Dimethylamin nicht zum erwarteten Biphosphin, sondern nur zu den Disproportionierungsprodukten Aminophosphin und Cyclopolyphosphin (176) (Gl. 21).



Unsymmetrisch substituierte Cyclopolyphosphine wurden durch Erhitzen eines Gemisches aus Pentamethyl-cyclopentaphosphin und Pentaäthyl-cyclopentaphosphin auf 100–125 °C/0,1 Torr erhalten und massenspektroskopisch nachgewiesen (108) (Gl. 22).



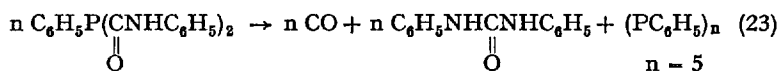
Das Eintreten dieser Reaktion spricht für das intermediäre Auftreten von „Phosphiniden“, RP.

3. Aromatisch substituierte Cyclopolyphosphine

In diesem Abschnitt werden nur jene Methoden behandelt, die bisher ausschließlich zur Synthese von aromatisch substituierten Cyclopolyphosphinen angewandt wurden. Andere Methoden, die auch zur Synthese von aliphatisch substituierten Cyclopolyphosphinen Anwendung fanden, wurden bereits in den Abschn. III, 2 a, b, d und f besprochen.

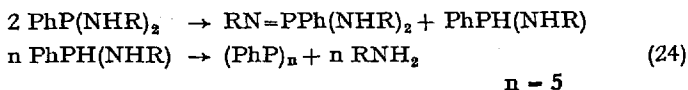
a) *Durch thermische Zersetzung*

Beim Erhitzen von Phenyl-bis(phenylcarbamoyl)-phosphin unter N₂ für 2 h auf 180 °C tritt Zersetzung unter Bildung von CO, Diphenylharnstoff und Cyclopolyphosphin (Fünfring) ein (48) (Ausb. 40 %) (Gl. 23).



Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über die intermediäre Bildung von Phenylphosphiniden.

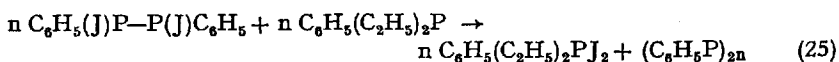
Auch bei der thermischen Zersetzung von Bis(alkylamino)-phenylphosphinen, $\text{PhP}(\text{NHR})_2$, bei $140\text{--}160^\circ\text{C}$ bildet sich neben Phosphazen und Alkylamin Pentaphenyl-cyclopentaphosphin (78) (Gl. 24).



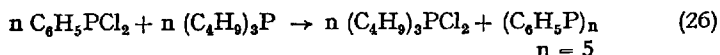
Schließlich wurde Pentaphenyl-cyclopentaphosphin auch noch als Zersetzungsprodukt des sog. Phospho-arseno-benzols, (PhPAsPh) , hergestellt aus Phenylphosphin und Phenyldichlorarsin, erhalten (115).

b) *Durch Reduktion mit tertiären Phosphinen*

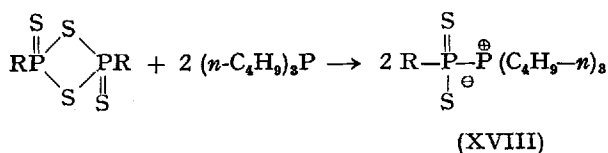
1,2-Diphenyl-1,2-dijodbiphosphin läßt sich in siedender benzolischer Lösung mit Diäthylphenylphosphin zu einem Cyclopolyphosphin (64 %) reduzieren (55) (Gl. 25). Nach den Eigenschaften zu schließen, handelt

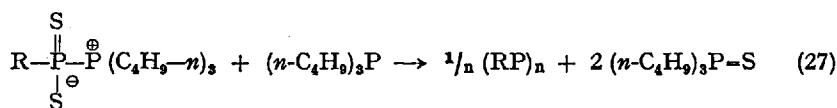


es sich um Pentaphenyl-cyclopentaphosphin. Dasselbe Cyclopolyphosphin wird auch bei der Reduktion von Phenyldichlorphosphin mit Tributylphosphin erhalten (46). Als Nebenprodukt erhält man Tributyl-dichlorphosphoran (Gl. 26).



Ein weiteres elegantes Verfahren zur Herstellung von aromatisch substituierten Cyclopolyphosphinen bietet sich in der Reduktion von Dithiophosphonsäureanhydriden mit Tributylphosphin in siedender benzolischer Lösung (39, 40). Die Reduktion verläuft über die Stufe der inneren Phosphoniumsalze (XVIII), die isoliert werden konnten (Gl. 27). Mit dieser Methode wurden auch Cyclopolyphosphine hergestellt, die im aromatischen Kern Substituenten tragen (40).

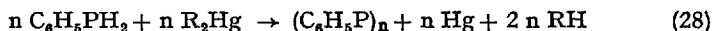




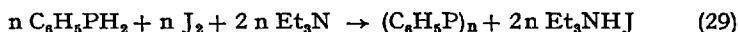
$$n = 5$$

c) Aus Phenylphosphin

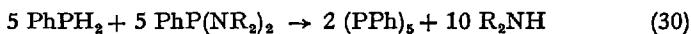
Die Einwirkung von organischen Quecksilberverbindungen auf Phenylphosphin führt zur Bildung eines Cyclopolyphosphins (70–80 %) (nach Fp Pentaphenyl-cyclopentaphosphin), Quecksilber und Kohlenwasserstoff (100) (Gl. 28).



Dasselbe Cyclopolyphosphin entsteht auch bei der Reaktion von Jod mit Phenylphosphin in Gegenwart von Triäthylamin (107) (Gl. 29).



Schließlich bildet sich Pentaphenyl-cyclopentaphosphin auch beim Erhitzen von Bis(dialkylamino)phenylphosphin mit Phenylphosphin (1 h, 170 °C) (85, 88) (Ausb. 83 %) oder Phenylphosphinsäure, PhP(O)(OH)H (Ausb. 10 %) (49).



Diese Reaktion (Gl. 30) verläuft möglicherweise unter Bildung von Dialkylamino-phenylphosphin, $\text{R}_2\text{N}(\text{Ph})\text{PH}_2$, das unter Dialkylamin-Abspaltung in Phenylphosphiniden zerfällt. Aus diesem bilden sich dann cyclische Polyphosphine, die wegen der hohen Reaktionstemperatur in den thermisch stabilsten Fünfring zerfallen.

4. Herstellung von polycyclischen Polyphosphinen

Ein polycyclisches Polyphosphin, wahrscheinlich mit „Adamantan-Struktur“, wurde bei der Umsetzung von PCl_3 oder POCl_3 mit Dilitium-phenylphosphid erhalten (122) (Gl. 31). Beide Verbindungen (VII



und das entspr. Oxid) sind gut in Benzol, Toluol, Xylol, THF, CHCl_3 und Dioxan löslich. Oberhalb 60°C beginnen die Verbindungen zu erweichen. Nach dem Erhitzen auf 200°C lösen sich die Verbindungen nicht mehr restlos in Benzol, was durch die Bildung höherer Polymere erklärt wurde.

Ein polycyclisches Phosphin, für das Struktur VIII vorgeschlagen wurde, bildet sich als Nebenprodukt bei der Umsetzung von Dimethylaminophenylchlorphosphin mit Natrium in Benzol (116). Dieses Polyphosphin wurde als braun-gelbliches Pulver beschrieben, das in Benzol löslich ist, sich an der Luft erwärmt, und dabei schmierig wird.

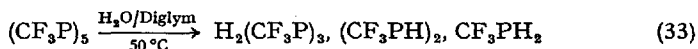
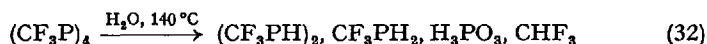
Schließlich soll sich bei der Selbstzersetzung von Tetrakis(dimethylamino)-biphosphin neben $\text{P}(\text{NMe}_2)_3$ und $\text{P}_3(\text{NMe}_2)_5$ ein cyclisches Polyphosphin der Zusammensetzung $\text{P}_{18}(\text{NMe}_2)_{12}$ bilden, für das Struktur IX vorgeschlagen wurde (96).

Es ist zu betonen, daß die polycyclischen Polyphosphine eine kaum untersuchte Klasse von Verbindungen darstellt, und daß die Struktur von keiner der in den Abschn. II, 2d und III, 4 aufgeführten Verbindungen bewiesen worden ist.

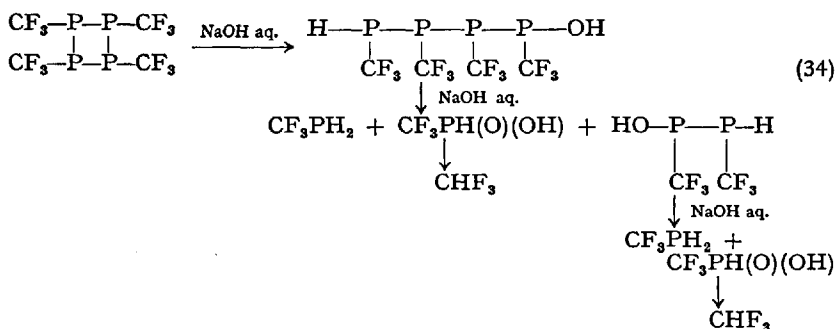
IV. Reaktionen der Cyclopolyphosphine

1. Hydrolyse

Hydrolyse von Tetrakis(trifluormethyl)-cyclotetraphosphin (Gl. 32) und Pentakis(trifluormethyl)-cyclopentaphosphin (Gl. 33) liefert neben Trifluormethylphosphin, phosphoriger Säure und Fluoroform auch 1,2-Bis(trifluormethyl)-biphosphin und 1,2,3-Tris(trifluormethyl)-triphosphin (82).

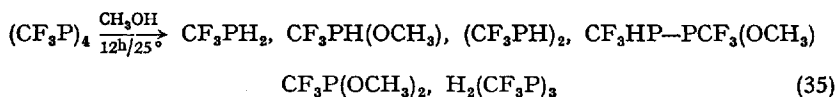


Verdünnte Natronlauge hydrolysiert $(\text{CF}_3\text{P})_4$ schon bei Raumtemperatur unter Freisetzung von 2 Molen Fluoroform (87, 82). Dieses Resultat ist nur dann zu erwarten, wenn die CF_3P -Einheiten in gleichen Teilen und quantitativ in Trifluormethylphosphin und trifluormethylphosphonige Säure umgewandelt werden, wobei aus Trifluormethylphosphin kein Fluoroform entsteht, während sich aus der phosphonigen Säure ein Mol Fluoroform entwickelt (Gl. 34).

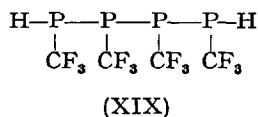


Pentakis(trifluormethyl)-cyclopentaphosphin wird durch verdünnte Natronlauge unter Freisetzung von 2,5 Molen CHF_3 nach einem ähnlichen Prozeß hydrolysiert (82).

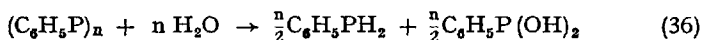
Alkoholyse des Vierringes, $(\text{CF}_3\text{P})_4$, setzt bereits bei Raumtemperatur ein und gibt neben Phosphinen, Phosponiten und Biphosphinen auch das Triphosphin 1,2,3-Tris(trifluormethyl)-triphosphin (27, 82) (Gl. 35).



In gleicher Weise reagiert Glykol, allerdings erst bei 100°C . Der Fünfring $(\text{CF}_3\text{P})_5$ unterliegt ebenfalls der Hydrolyse durch Methylalkohol, *t*-Butylalkohol und *n*-Heptylalkohol. Durch Einwirkung von Dodecylalkohol auf den Fünfring während 6 h bei $30\text{--}40^\circ\text{C}$ war es möglich, das erste gradkettige, flüchtige Tetraphosphin, 1,2,3,4-Tetrakis(trifluormethyl)-tetraphosphin (XIX) herzustellen (27). Dieses Tetraphosphin ist allerdings instabil und zerfällt bereits bei Raumtemperatur. Aliphatisch und

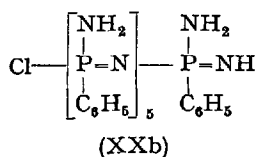
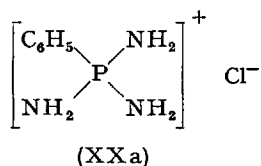


aromatisch substituierte Cyclopolyphosphine scheinen hydrolytisch beständiger zu sein als die trifluormethyl-substituierten Cyclopolyphosphine. So ist Pentaphenyl-cyclopentaphosphin gegenüber Wasser bis 95°C beständig (71, 73, 99) und erst $3\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf 95°C in wäßriger Salzsäure (1:1) erbrachte hydrolytische Spaltung (71, 99, 103) nach Gl. (36).



Hexaphenyl-cyclohexaphosphin wird durch gasförmiges HCl in benzolischer Lösung unter Bildung von Phenylphosphin und Phenyldichlorphosphin gespalten. Durch Rekombination der letzteren entsteht dabei in etwa 10 % Ausbeute Pentaphenyl-cyclopentaphosphin (85).

Schließlich wird Pentaphenyl-cyclopentaphosphin, ebenso wie die Biphosphine, durch Ammoniak-Chloramin in benzolischer Lösung unter Bildung von Triamino-phenylphosphoniumchlorid (XXa) und einem linearen Phosponitril-Derivat (XXb) gespalten (47).



Alkohol und Alkalilösungen scheinen ohne Einwirkung auf $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$ zu sein (77). Die hydrolytische Spaltung von alkylsubstituierten Cyclophosphinen ist noch nicht untersucht worden.

Die leichte hydrolytische Spaltbarkeit von trifluormethyl-substituierten Cyclopolyphosphinen ist offensichtlich dadurch bedingt, daß durch den induktiven Effekt der CF_3 -Gruppen die Elektronendichte am Phosphor erniedrigt und dadurch der Angriff durch ein nucleophiles Agens erleichtert ist.

2. Oxydation

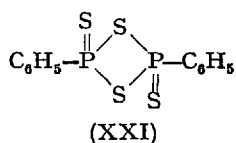
Der Großteil der Cyclopolyphosphine zeigt extreme Oxydationsempfindlichkeit. So entzündet sich $(\text{CF}_3\text{P})_4$ an der Luft (81, 82) und die wasserklaren Flüssigkeiten von $(\text{CH}_3\text{P})_5$ und $(\text{C}_2\text{H}_5\text{P})_{4,5}$ trüben sich augenblicklich bei Luftzutritt (7, 76). Während sich Pentaphenyl-cyclopentaphosphin an trockener Luft nur sehr langsam (71) oder kaum verändert (74), tritt in Lösung rasche Oxydation ein (74). Tetra-cyclohexyl-cyclotetra-phosphin scheint dagegen sowohl im festen Zustand als auch in Lösung indifferent gegen Luftsauerstoff zu sein (68). Auch die kontrollierte Oxydation der Cyclopolyphosphine, $(\text{RP})_n$ ($\text{R} = \text{CF}_3, \text{C}_6\text{H}_5$; $n = 4, 5$) in inerten Lösungsmitteln führt unter Zerstörung der Ringstruktur zu polymeren Phosphonsäureanhydriden $(\text{RPO}_2)_n$ (74, 82), die in Wasser zu den Phosphonsäuren hydrolysieren.

3. Sulfurierung

Einwirkung von äquimolekularen Mengen Schwefel auf Pentaphenyl-cyclopentaphosphin in Schwefelkohlenstoff-Lösung führt unter Zer-

störung der Ringstruktur zu $(C_6H_5PS)_3$, $F_p = 150,5^\circ C$ (35, 85). Die Struktur dieses Produktes ist noch nicht mit Sicherheit bekannt, möglicherweise hat es Sechsringstruktur (s. II, 3). Die gleiche Struktur wurde auch für ein Produkt, das entweder durch Umsetzung von Phenylphosphin mit Schwefel (83, 85) oder durch Reaktion von Phenyldichlorphosphin mit Silthianen der Art $(CH_3)_3Si-S-S-Si(CH_3)_3$ oder $[(CH_3)_2SiS]_3$ oder 4 erhalten wurde (7), vorgeschlagen.

Einwirkung von zwei Äquivalenten Schwefel pro C_6H_5P -Gruppe führt unter weiterer Aufspaltung des Ringes zum dimeren Phenyldithiophosphonsäureanhydrid (XXI), für das trans-Konfiguration bewiesen wurde (83, 85) ((87) gibt eine Zusammenfassung über dieses Gebiet).



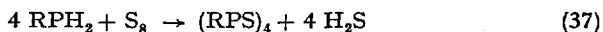
Frühere Berichte, wonach bei der Anlagerung von äquivalenten Mengen Schwefel an $(C_6H_5P)_5$ ein Addukt der Zusammensetzung $(C_6H_5PS)_4$ und bei Einwirkung von zwei Äquivalenten Schwefel pro C_6H_5P -Gruppe polymeres Phenyldithiophosphonsäureanhydrid entstehen sollte (74), ließen sich nicht bestätigen (83, 85).

Beim Erhitzen äquimolekularer Mengen $(C_6H_5P)_5$ und N_4S_4 in Benzol erhält man ein gelbes, feinkristallines Produkt der Zusammensetzung $(C_6H_5PNS)_x$, $F_p = 200-201^\circ C$. Das Produkt ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich (70). Die Struktur des Produktes ist unbekannt.

Tetrakis(trifluormethyl)-cyclotetraphosphin, $(CF_3P)_4$, reagiert zwischen 170 und $250^\circ C$ mit Schwefel unter Bildung von offensichtlich mehreren $P-S-P$ und $P-S-S-P$ enthaltenden, heterocyclischen Verbindungen (13). Durch Hochvakuumfraktionierung wurde aus dem Reaktionsgemisch Tetrakis(trifluormethyl)-cyclotetraphosphathiolan, $(CF_3P)_4S$ (XIII) vom $K_p = 183^\circ C/760$ mm rein isoliert (13). Die Verbindung liefert bei der Hydrolyse 2,5 Mole CHF_3 per Mol $(CF_3P)_4S$, was die Anwesenheit einer $P-S-P$ -Bindung anzeigt. Wäre der Schwefel exocyclisch als $P=S$ an den Ring gebunden, so würde man nach der basischen Hydrolyseregel für CF_3-P -enthaltende Verbindungen (82) nur ein Mol CHF_3 per Mol $(CF_3P)_4S$ erwarten. Mit Trimethylphosphin läßt sich XIII entschwefeln unter Bildung einer Gleichgewichtsmischung an $(CF_3P)_4$ und $(CF_3P)_5$ (13).

Während das Äthyl-cyclopolyphosphin, $(C_2H_5P)_4$ oder 5 (67) und Tert.-butyl-cyclotetraphosphin (62) nicht mit Schwefel reagierten, trat mit Tetra-cyclohexyl-cyclotetraphosphin zwar Reaktion ein (68), aber es konnte kein definiertes Produkt erhalten werden.

Anderseits scheinen die Schwefeladdukte von Tetraalkyl-cyclotetra-phosphinen (XII a, b, s. II, 3) jedoch durch Umsetzung von primären Phosphinen mit zwei Äquivalenten Schwefel zugänglich zu sein (84, 93) (Gl. 37).



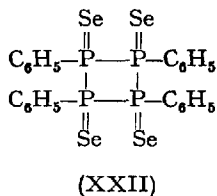
R = iso-C₄H₉, Fp = 78–82°C

n-C₈H₁₇, Kp = 245–250°C/0,2–0,1 Torr

Das unterschiedliche Verhalten der Cyclopolyphosphine ist vermutlich auf die verschiedene Elektronegativität der Reste zurückzuführen. Während die CF₃- und C₆H₅-Reste einen Elektronenzug ausüben und damit einen nucleophilen Angriff auf den Cyclopolyphosphin-Ring erleichtern, tritt dieser Effekt bei den aliphatischen und Cyclohexyl-Resten zurück.

4. Selenierung

Pentaphenyl-cyclopentaphosphin reagiert in Schwefelkohlenstoff-Lösung mit rotem Selen unter Bildung einer Verbindung der Zusammensetzung (C₆H₅PSe)_n, Fp = 71–72°C (72). Die gleiche Verbindung wird aus Phenylphosphin und rotem Selen in benzolischer Lösung erhalten (84). Die für das Selenaddukt vorgeschlagene Struktur XXII muß nach unserem heutigen Wissen als zweifelhaft gelten. Es ist eher anzunehmen,



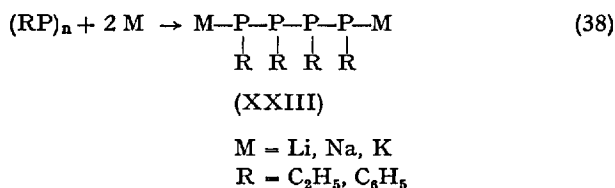
daß eine dem Schwefelprodukt analoge Struktur vorliegt (85). Im Gegensatz zum Schwefeladdukt, (C₆H₅PS)₃, reagiert das Selenprodukt, (C₆H₅PSe)_x, nicht mehr mit weiterem Selen (72).

Ob die aliphatisch substituierten Cyclopolyphosphine ebenfalls mit Selen reagieren, ist unbekannt.

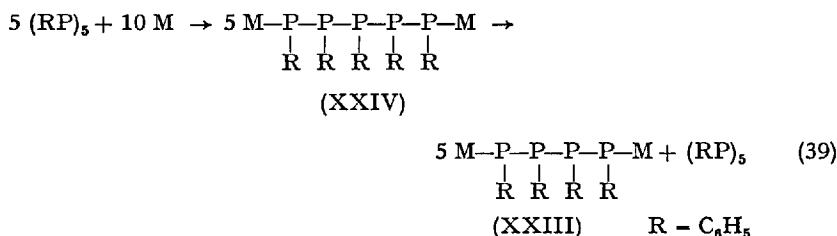
5. Metallierung

Das erste faßbare Spaltprodukt von Äthyl-cyclopolyphosphin, (EtP)_{4und5} (Gemisch aus Vier- und Fünfring) (65) und Pentaphenyl-cyclopentaphosphin, (C₆H₅P)₅, (66) durch Lithium, Natrium und Ka-

lium in THF oder Dioxanlösung ist das 1,4-Dialkali-1,2,3,4-tetraäthyl- oder tetraphenyl-tetraphosphin (XXIII) (Gl. 38).

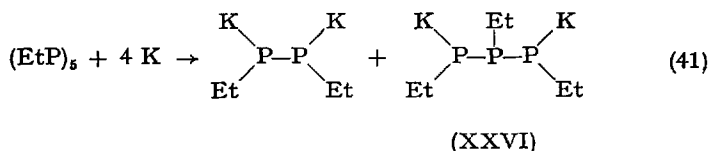
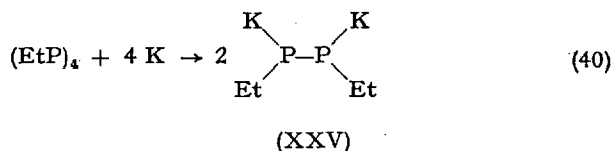


Das Auffinden des Tetraphosphins (XXIII) als erstes faßbares Spaltprodukt des Phosphobenzols (Form A, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_6$), berechtigt unserer Auffassung nach jedoch nicht zur Annahme, daß diese Form des Phosphobenzols in Lösung tetramer vorliegt (66). Ein Tetraphosphin würde auch dann entstehen, wenn das zunächst zu erwartende Pentaphosphin (XXIV) instabil wäre und sofort in das Tetraphosphin (XXIII, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) und Pentaphenyl-cyclopentaphosphin (möglicherweise über Phosphiniden „ $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+$ “) zerfiel (Gl. 39).



Das P^{31} -NMR-Spektrum dieser Tetraphosphine läßt allerdings erkennen, daß diese Verbindungen nicht rein anfallen (42). Während das Äthyl-Derivat des Tetraphosphins (XXIII, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) eine Vielzahl von Linien ergab, die noch nicht eindeutig zugeordnet werden konnten, wurde für das Phenyl-Derivat (XXIII, $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) zwar das zu erwartende Spektrum beobachtet, daneben waren aber noch 2 Linien vorhanden, die nicht zugeordnet werden konnten (42).

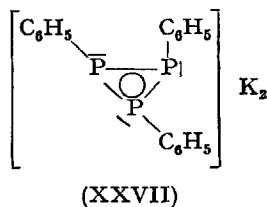
Einwirkung von überschüssigem Kalium auf Äthyl-cyclopolyphosphin, $(\text{EtP})_{4,5}$, in THF führt hauptsächlich zum 1,2-Dikalium-1,2-diäthylbiphosphin (XXV) (65). Daneben entsteht aber gleichzeitig auch 1,3-Dikalium-1,2,3-triäthyltriphosphin (XXVI), wie P^{31} -NMR-spektroskopisch nachgewiesen wurde (42). Das Triphosphin (XXVI) rührt möglicherweise aus der Spaltung des Pentaäthyl-cyclopentaphosphins her (Gl. 41).



Das Natrium reagiert analog dem Kalium, die Spaltung verläuft aber langsamer. Die Umsetzungen vollziehen sich in THF rascher als in Dioxan. Eine weitere Spaltung des Biphosphins (XXV) zu $\text{K}_2\text{PC}_2\text{H}_5$ findet nicht statt.

In gleicher Weise setzt sich auch Pentaphenyl-cyclopentaphosphin je nach den Mengenverhältnissen der Ausgangskomponenten zum Tetraphosphin (Gl. 38 u. 39), Triphosphin (Gl. 41) (66) oder Biphosphin (10, 66, 74, 103) um. Schließlich führt überschüssiges Alkalimetall zur vollständigen Spaltung unter Bildung des Dialkaliphenylphosphids $\text{C}_6\text{H}_5\text{PM}_2$, $\text{M} = \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$ (10, 66, 74).

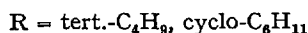
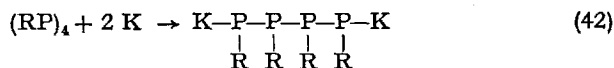
Eine Besonderheit der Spaltung von Pentaphenyl-cyclopentaphosphin mit Kalium in THF besteht darin, daß dem Triphosphin neuerdings auf Grund von P^{31} -NMR-Untersuchungen (es wird nur eine scharfe Resonanzlinie bei $+49,8 \pm 0,5$ ppm beobachtet) ein dem Cyclopropenylum-Kation analoge Struktur (XXVII) zugeordnet wird (67).



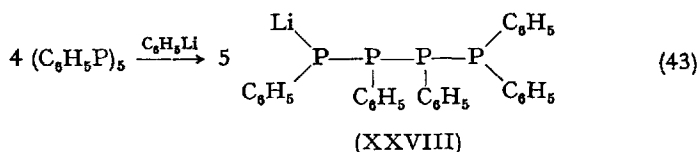
Da dieses cyclische Dianion nur bei der Spaltung von $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$ mit Kalium beobachtet wurde, scheinen für die Stabilisierung nicht nur die Phenylreste, sondern auch das gegenüber Lithium elektroposivere Kalium Voraussetzung zu sein.

Auch Hexaphenyl-cyclohexaphosphin und Form C des Phosphobenzols ($\text{Fp} \sim 250^\circ\text{C}$) reagieren mit Natrium in Dioxan unter Bildung von 1,2-Dinatrium-1,2-diphenylbiphosphin (103).

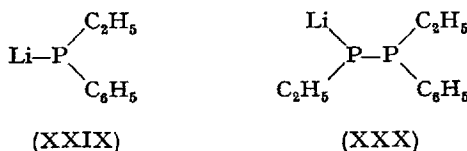
Im Gegensatz zum Äthyl-cyclopolyphosphin (EtP)_{4,5}, und Pentaphenyl-cyclopentaphosphin werden Tetra-cyclohexyl-cyclotetraphosphin (65) und Tetra-tert.-butyl-cyclotetraphosphin (62) nur durch Kalium (nicht aber durch Na und Li) in THF zu den Tetraphosphinen (Gl. 42) gespalten. Eine weitere Spaltung, auch bei Überschuß Kalium, findet nicht statt.



Schließlich bewirken auch metallorganische Verbindungen und LiAlH₄ eine Spaltung der Cyclopolyphosphine. So soll aus Pentaphenyl-cyclopentaphosphin und Phenyllithium zunächst das 1-Lithium-1,2,3,4,4'-pentaphenyl-tetraphosphin (XXVIII) (Gl. 43) entstehen (66), während



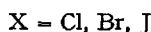
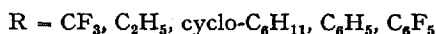
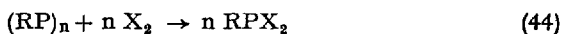
sich aus Äthyl-cyclopolyphosphin, (EtP)_{4,5}, und Phenyllithium als stabile Spaltprodukte Lithiumphenyläthylphosphid (XXIX) und Lithium-P-äthyl-P'-phenyläthylbiphosphin (XXX) bilden (42).



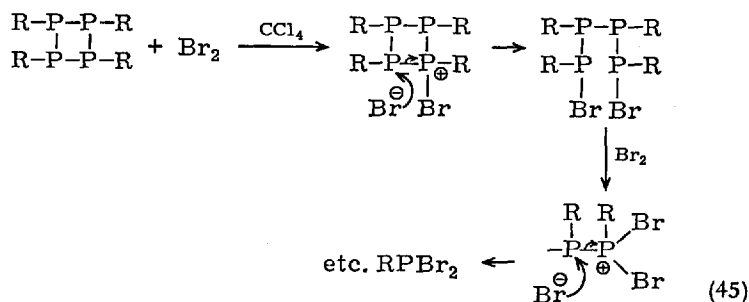
Die Struktur von XXIX und XXX konnte durch P³¹-NMR-Spektroskopie sichergestellt werden (42). Während Pentaphenyl-cyclopentaphosphin in Äther durch LiAlH₄ nur sehr langsam gespalten wird, tritt in THF rasche Spaltung unter Bildung von Phenylphosphin (nach Hydrolyse) ein (99).

6. Halogenierung

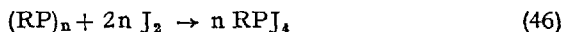
Alle Cyclotetraphosphine und Cyclopentaphosphine bilden mit stöchiometrischen Mengen Halogen quantitativ Alkyl- oder Aryldihalogenphosphine (27 a, 67, 68, 71, 73, 74, 76, 82, 103).



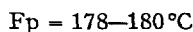
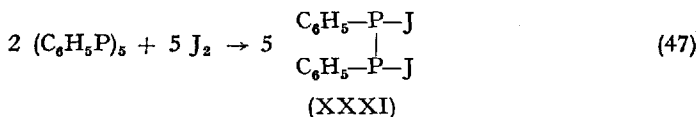
Die Umsetzung wird gewöhnlich in inerten Lösungsmitteln ausgeführt. Wahrscheinlich erfolgt die Spaltung der P-P-Bindungen durch Halogene nach einem ionischen Mechanismus (92) (Gl. 45).



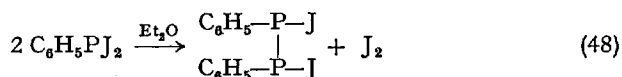
Mit Ausnahme von $(\text{C}_6\text{F}_5\text{P})_5$ reagieren alle übrigen Cyclopolyphosphine mit überschüssigem Halogen quantitativ unter Bildung von Tetrahalogenphosphoranen (67, 68, 76, 82). Im Falle von $(\text{C}_6\text{F}_5\text{P})_5$ konnte auch bei Anwendung von überschüssigem Chlor nur Pentafluor-phenyldichlorphosphin, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$, erhalten werden. Es gelang zu zeigen, daß das Phosphoran $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_4$ instabil ist und in Chlor und $\text{C}_6\text{F}_5\text{PCl}_2$ zerfällt (27a). Kürzlich wurde die Spaltung der Cyclopolyphosphine mit Jod zu einer quantitativen Bestimmung der Oxydationsstufe des Phosphors gearbeitet (76).



Andererseits ist es möglich, durch Umsetzung von Pentaphenyl-cyclopentaphosphin mit Jod in Benzol im Verhältnis 1 : 2,5 in ausgezeichneten Ausbeuten zum 1,2-Dijod-1,2-diphenyl-biphosphin (XXXI) zu gelangen (55) (Gl. 47).



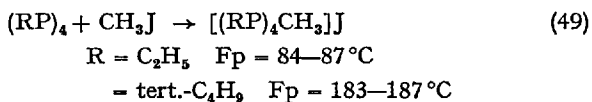
Offensichtlich zerfällt das sich zuerst bildende Pentaphosphin, J-PR-PR-PR-PR-PR-J, zum Biphosphin (XXXI) und cyclischen Polyphosphin, so daß letzten Endes nur das Biphosphin isoliert werden kann. Interessanterweise wurde dieses Biphosphin (XXXI) auch bei der Auflösung von $C_6H_5PJ_2$ in Äther und bei der Umsetzung von $C_6H_5PCl_2$ mit LiJ in Äther erhalten (38).



Damit besteht in der Umwandlung von Phenyldijodphosphin zum Biphosphin (XXXI) eine Parallele zu der von Phosphortrijod zum Tetra-jod-biphosphin, die ebenfalls durch Äther katalysiert wird.

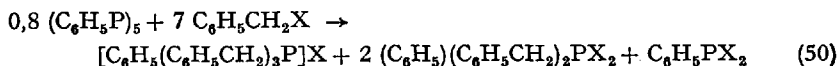
7. Quartärnisierung

Wie bei den Biphosphinen hängt auch bei den Cyclopolyphosphinen das Verhalten gegenüber Alkylhalogeniden oder CF_3J von der Elektro-negativität der Substituenten ab. So geben Äthyl-cyclopolyphosphin (67) und Tetra-tert.-butyl-cyclotetraphosphin (62) ein monoquartäres Salz (Gl. 49). Da Äthyl-cyclopolyphosphin aus einem Gemisch von Vier-

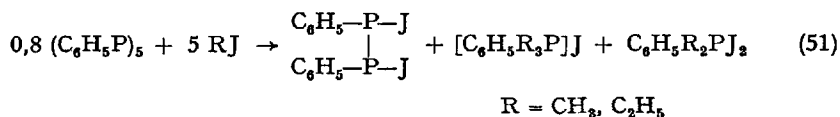


und Fünfring (7, 26, 76) besteht, andererseits aber eine quantitative Ausbeute an dem Phosphoniumsalz $[(EtP)_4CH_3]J$ (67) erhalten wird, muß angenommen werden, daß der Fünfring $(EtP)_5$ durch CH_3J in das mono-quartäre Salz des Vierringes übergeführt wird.

Cyclopolyphosphine mit elektronegativen Substituenten wie C_6H_5 werden durch Alkylhalogenide gespalten. So wird Pentaphenyl-cyclopenta-phosphin durch CF_3J (8) und $C_6H_5CH_2X$ ($X = Cl, J$) (55) vollständig und mit CH_3J oder C_2H_5J nur teilweise gespalten (55). Aus $(C_6H_5P)_5$ und CF_3J entsteht Phenyl-bis(trifluormethyl)-phosphin, $C_6H_5P(CF_3)_2$, Phenyl-trifluormethyl-jodphosphin, $(C_6H_5)CF_3PJ$ und Hexafluoräthan (8). Benzylhalogenide geben mit $(C_6H_5P)_5$ ein Phosphoniumsalz, ein Phosphoran und Phenyldihalogenphosphin (55) (Gl. 50).



Mit CH_3J und $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ entsteht dagegen ein Biphosphin, ein Phosphoniumsalz und ein Phosphoran (Gl. 51). Das Biphosphin wird unter den angewandten Bedingungen durch CH_3J oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{J}$ nicht mehr gespalten (55).



Überraschenderweise reagierte $(\text{C}_6\text{F}_5\text{P})_5$ nicht mit CH_3J (Bedingungen nicht bekannt) (27a). Man würde erwarten, daß hier Spaltung des Phosphor-Ringsystems eintritt. Möglicherweise sind hierzu drastischere Bedingungen notwendig.

8. Komplexbildung

Die Berichte über die Komplexbildung von Cyclopolyphosphinen mit Übergangsmetallen und Bortrihalogeniden stimmen in keiner Weise untereinander überein. Kennzeichnend für fast alle Berichte ist, daß sie bisher nur in Kurzmitteilungen erschienen sind, ohne genaue Angaben der experimentellen Daten. Ferner wird oft nicht angegeben, welche Form des Cyclopolyphosphins als Ausgangsprodukt verwendet wurde. *Kuchen* und *Buchwald* (74) erhielten bei der Umsetzung von Penta-phenyl-cyclopentaphosphin mit BF_3 in benzolischer Lösung ein Produkt der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_3\text{BF}_3$. Diese Zusammensetzung wurde kürzlich bestätigt und mitgeteilt, daß auch $(\text{EtP})_{4,5}$, $(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{P})_4$ ⁸ und $(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{P})_4$ ⁸ mit Bortrihalogeniden Komplexe bilden (27) (Tab. 6), während $(\text{CF}_3\text{P})_4$ nicht mit BF_3 oder B_2H_6 reagiert (82).

Tabelle 6. Bortrihalogenid-Komplexe von Cyclopolyphosphinen

Fp [°C]			
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_3 \cdot \text{BF}_3$	130–140	$(\text{C}_2\text{H}_5\text{P})_2 \cdot \text{BX}_3$	X = F, Cl, Br
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_3 \cdot \text{BCl}_3$	185–195	$(n\text{-C}_3\text{H}_7\text{P})_2 \cdot \text{BX}_3$	X = F, Cl, Br
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_3 \cdot 2 \text{BBr}_3$		$(n\text{-C}_4\text{H}_9\text{P})_2 \cdot \text{BX}_3$	X = F, Cl, Br

Aus IR-Messungen wurde geschlossen, daß in all diesen Komplexen der Phosphorligand als Ring anwesend ist (27). Damit würde ihnen wenigstens das doppelte Molekulargewicht zukommen; außerdem würde diese Interpretation auch verlangen, daß im Phenyl-P-System Ringerweiterung eintritt, nicht aber im Alkyl-P-System. Es sei jedoch ausdrücklich

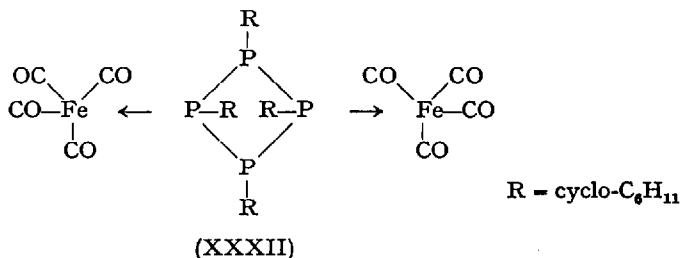
⁸ Wie der Vierring vom Fünfring getrennt wurde, ist nicht angegeben.

darauf hingewiesen, daß dieser Schluß in keiner Weise gesichert ist und höhere Polymerisationsgrade oder Mischung von Polymeren nicht ausgeschlossen werden können.

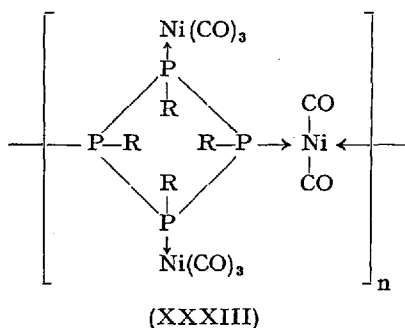
Beim Erhitzen des BF_3 -Adduktes $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_3 \cdot \text{BF}_3$ für 6 h auf $135\text{--}145^\circ\text{C}/14$ Torr wurde unter BF_3 -Abspaltung eine Rückbildung des Pentaphenyl-cyclopentaphosphins beobachtet (74). Der Befund läßt keinen Schluß bezüglich der Struktur des BF_3 -Adduktes zu, da bei der relativ hohen Zersetzungstemperatur auch Form B und C des Phenyl-cyclopolyphosphins in Pentaphenyl-cyclopentaphosphin umgewandelt würden.

Während Tetrakis(trifluormethyl)-cyclotetraphosphin mit Nickelcarbonyl polymere, ölige Produkte der durchschnittlichen Zusammensetzung $[\text{Ni}_{1,77}(\text{CO})_{4,45}(\text{CF}_3\text{P})_4]_x$ gab (16), soll Phosphobenzol (offensichtlich ist $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5$ gemeint) mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{W}(\text{CO})_6$ Komplexe der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_4\text{Ni}(\text{CO})_3$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_4[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5\text{Mo}(\text{CO})_5$ und $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5\text{W}(\text{CO})_5$ geben (4). Kurz darauf wurde jedoch berichtet, daß auch die Komplexe aus „Phosphobenzol“ und den Hexacarbonylen der 6. Nebengruppe des Periodensystems die Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_4\text{M}(\text{CO})_4$ [$\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ oder W] haben (45). Eigene Versuche gaben bei der Umsetzung von Pentaphenyl-cyclopentaphosphin mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ in Äther nach Literaturangaben (4) ein braunes, polymeres Produkt wechselnder Zusammensetzung, während Hexaphenyl-cyclohexaphosphin unter diesen Bedingungen nicht mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ reagierte (85). Dagegen werden bei der Einwirkung von überschüssigem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auf festes, pulverisiertes Pentaphenyl-cyclopentaphosphin (ohne Lösungsmittel) gelbe Kristalle der Zusammensetzung $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5\text{Ni}(\text{CO})_3$ erhalten (26, 90). Überschüssiges $\text{Ni}(\text{CO})_4$ muß nach beendeter Reaktion (~ 15 Minuten) sofort abgepumpt werden, da sonst weitere Reaktion unter Braunfärbung des Produktes stattfindet. $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_5\text{Ni}(\text{CO})_3$ zersetzt sich bei 80°C unter Schwarzfärbung (90).

Tetra-cyclohexyl-cyclotetraphosphin gibt mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ in Toluol bei 3stdg. Erhitzen auf 180°C gelbe Kristalle vom $\text{Fp} = 190^\circ\text{C}$ und der Zusammensetzung $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{P})_4[\text{Fe}(\text{CO})_4]_2$, Dipolmoment in Benzol $4,66 \pm 0,02$ Debye (64). Aus der Anzahl der CO-Banden im IR wurde ge-

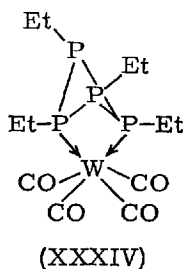


schlossen, daß im trigonal-bipyramidal konfigurierten $\text{Fe}(\text{CO})_5$ Substitution an der Spitze der Bipyramide erfolgt und Struktur XXXII für den Komplex vorgeschlagen. $(\text{EtP})_{4,5}$ soll mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ einen ähnlichen Komplex geben (64). Dagegen entsteht bei der Einwirkung von überschüssigem $\text{Ni}(\text{CO})_4$ auf $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{P})_4$ in Toluol eine polymere Komplexverbindung der Formel $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{P})_4\text{Ni}_3(\text{CO})_8$, $\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$ (Zers.), Dipolmoment 2,8 Debye, für die Struktur XXXIII vorgeschlagen wurde (64). Bei Umsetzung der Komponenten im Mol-Verhältnis 1 : 1



wurde ein weißes, polymeres Produkt, $\text{Fp} = 138^\circ\text{C}$, Atomverhältnis $\text{P} : \text{Ni} = 4,0 : 1,8$, isoliert (64). Damit ist das Komplexverhalten von $(\text{cyclo-C}_6\text{H}_{11}\text{P})_4$ zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$ mit dem des $(\text{CF}_3\text{P})_4$ vergleichbar.

Bei der Behandlung von Äthylcyclopolyphosphin mit Tris-acetonitril-wolframtricarbonyl in Cyclohexan entsteht ein löslicher, gelber Komplex der Zusammensetzung $(\text{EtP})_4\text{W}(\text{CO})_4$, $\text{Fp} = 148-149^\circ\text{C}$ (44). Aus dem IR-Spektrum wurde geschlossen, daß es sich um einen cis-substituierten Tetracarbonyl-Metall-Komplex mit C_{2v} -Symmetrie handelt und Struk-



tur XXXIV vorgeschlagen (44). Bei der analogen Reaktion mit Tris-acetonitril-chrom- oder molybdän-tricarbonyl konnten jedoch keine monomeren, kristallinen Komplexe isoliert werden. Andererseits gab die

Umsetzung von Molybdän-hexacarbonyl mit Äthyl-cyclopolyphosphin in Tetrahydrofuran eine lösliche, gelbe, kristalline Verbindung der Zusammensetzung $(\text{EtP})_5\text{Mo}(\text{CO})_4$, $\text{Fp} = 123\text{--}124,5^\circ\text{C}$. Der Komplex zeigte im IR-Spektrum endständige Carbonyl-Banden bei 2018, 1930, 1917 und 1906 cm^{-1} . Es wurde in diesem Fall eine Ringerweiterung des Tetraäthyl-cyclotetraphosphins postuliert (44).

Da jedoch Äthyl-cyclopolyphosphin bei der Herstellung immer als ein Gemisch an Vier- und Fünfring anfällt (7, 26, 76), könnte das Auftreten der beiden Komplexverbindungen mit verschiedenen Phosphor-Ringen auch dadurch erklärt werden, daß in einem Fall nur der Vierring, und im andern nur der Fünfring einen Komplex bildet.

Während die Wechselwirkung des Äthyl-cyclopolyphosphins mit NiBr_2 in Benzol zu nicht definierten, schwarz-braunen öligen Reaktionsprodukten führt (67), entstehen bei der Einwirkung von Kupfer(I)-halogeniden auf Cyclopolyphosphine gelbe, kristalline 1:1-Komplexe der Zusammensetzung $[(\text{RP})_4\text{CuX}]_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ (44), $i\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_8\text{H}_{17}$ (54)). Daneben sollen auch noch 1:2-Komplexe gebildet werden (54).

Schließlich bildet auch Pentamethyl-cyclopentaphosphin mit CuBr einen Komplex der Zusammensetzung $[(\text{CH}_3\text{P})_5\text{CuBr}]_x$, während mit CuCl eine Ringverengung des Phosphorliganden unter Bildung von $[(\text{CH}_3\text{P})_4\text{CuCl}]_x$ eintreten soll (44).

Eine ungewöhnliche Art von Komplexen wurde bei der Umsetzung von Triphenyl-cyclotriphosphin-dikalium (XXVII) mit $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und $\text{Fe}(\text{CO})_5$ beobachtet. Die Komplexe besitzen die Zusammensetzung $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{PC}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{THF}$ (Zers. ab 95°C) und $\text{K}_2[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{PC}_6\text{H}_5)_3] \cdot \text{THF}$ (Zers. ab 195°C) (61). Sie sind löslich in THF und Dioxan, unlöslich in Petroläther oder n -Hexan und zersetzen sich in Äthanol oder Wasser.

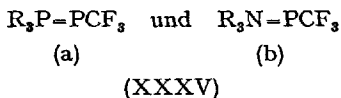
Obwohl Anzeichen vorhanden sind, daß in einzelnen Fällen Ringerweiterung oder Ringverengung der Cyclopolyphosphine bei der Komplexbildung auftritt, ist bisher doch kein einziges Beispiel eindeutig bewiesen worden. Sorgfältige zukünftige Untersuchungen, bei denen das Ausgangs-Cyclopolyphosphin genau definiert ist, werden zu klären haben, inwieweit diese Berichte zutreffen.

9. Reaktionen mit Phosphinen und Aminen

Ringerweiterung und Ringverengung

Tetrakis(trifluormethyl)-cyclotetraphosphin und Pentakis(trifluormethyl)-cyclopentaphosphin reagieren reversibel mit tert. Phosphinen und Aminen zu Verbindungen mit möglicherweise „Ylid“-Struktur (XXXVa,

b) (79). Die Umkehrbarkeit dieser Reaktion verlangt, daß tertiäre Phosphine die gegenseitige Umwandelbarkeit von $(\text{CF}_3\text{P})_4$ und $(\text{CF}_3\text{P})_5$ katalysieren. Und das wurde auch beobachtet. So trat bei Zufügung von



einem Molprozent $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ zu $(\text{CF}_3\text{P})_5$ innerhalb 48 h bei 25°C eine 50proz. Umwandlung zu $(\text{CF}_3\text{P})_4$ ein. Ohne tertiäres Phosphin ist Erhitzen auf 260°C notwendig, um diese Umwandlung zu bewirken. In Äther- oder Hexan-Lösung wandelt $(\text{CH}_3)_3\text{P}$ den Vierring hauptsächlich in den Fünfring um, während ohne Lösungsmittel der Vierring wegen seiner Festkörper-Energie stark bevorzugt ist (79).

Pentaphenyl-cyclopentaphosphin wird in benzolischer Lösung durch Tributylphosphin nicht in den Sechsring umgewandelt (85). Wird dagegen Pentaphenyl-cyclopentaphosphin in Piperidin auf 80°C erwärmt, so erfolgt innerhalb von $5\frac{1}{2}$ h eine 80proz. Umwandlung in ein Polyphosphin vom Fp = 260°C (ist identisch mit Form C, s. II, 2c) (85). Möglicherweise verläuft diese Umwandlung ebenfalls über ein Anlagerungsprodukt der Art (XXXVb). Daß hier bevorzugt Form C, und nicht Hexaphenyl-cyclohexaphosphin (Form B) gebildet wird, ist wohl dadurch bedingt, daß Form C wegen seiner Unlöslichkeit aus dem Gleichgewicht entfernt wird, und dadurch dieses laufend in Richtung Form C verschoben wird.

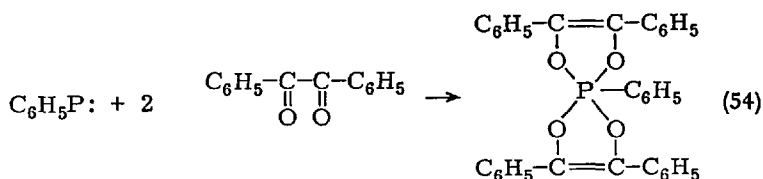
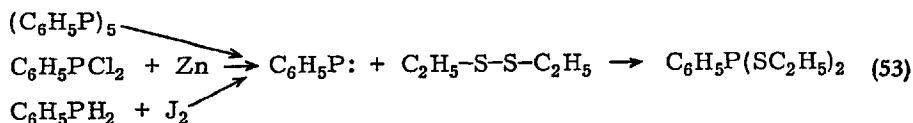
Die Formen B, $(\text{C}_6\text{H}_5\text{P})_6$, C und D des Phenyl-cyclopolyphosphins wandeln sich beim Fp in Pentaphenyl-cyclopentaphosphin (Form A), die offensichtlich stabilste Form des Phenyl-cyclopolyphosphins, um (85). Auch beim pentafluorphenyl-substituierten Cyclopolyphosphin wurde eine Umwandlung der Form B beim Fp. (145°C) in die Form A, $(\text{C}_6\text{F}_5\text{P})_5$, beobachtet (27a). Andererseits liefert die Sublimation von A, oder eine ätherische Lösung von A nach dem Abdampfen des Äthers Form B des Pentafluorphenyl-cyclopolyphosphins.

10. Verschiedene Reaktionen mit „Phosphiniden“ als Zwischenprodukt

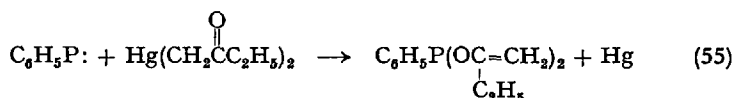
In diesem Abschnitt werden jene Reaktionen besprochen, bei denen „Phosphiniden“ als Zwischenprodukt postuliert wurde.

So soll sich „Phenylphosphiniden, $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^{\bullet}$ “ beim Erhitzen von Pentaphenyl-cyclopentaphosphin auf $>160^\circ\text{C}$ (43, 107), bei der Reaktion von Zinkstaub mit $\text{C}_6\text{H}_5\text{PCl}_2$ bei 25°C und bei der Oxydation von Phenylphosphin mit Jod in Gegenwart von Triäthylamin bilden (107). Es wurde

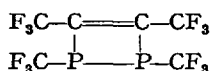
durch Reaktion mit Disulfiden unter Bildung von Phenyl-dithio-phosphonigsäureestern (Gl. 53), mit Benzil unter Entstehen von 1,1-Spiro-bis(phosphadioxol) (Gl. 54) (107) und mit Di-1(2-butanonyl)quecksilber



unter Bildung von Phenyl-bis(α -äthylvinyl)phosphonigsäureester (Gl. 55) (100) abgefangen.

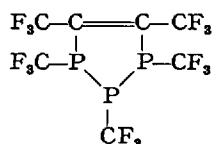


Beim Erhitzen von $(CF_3P)_4$ und $(CF_3P)_5$ mit überschüssigem Hexafluor-2-butan für 70 h auf 170 °C entstehen 1,2,3,4-Tetrakis(trifluormethyl)-3,4-diphosphacyclobuten (XXXVI) und 1,2,3,4,5-Pentakis(trifluormethyl)-3,4,5-triphosphacyclopenten (XXXVII) (80).



(XXXVI)

Kp $\sim$ 110 °C

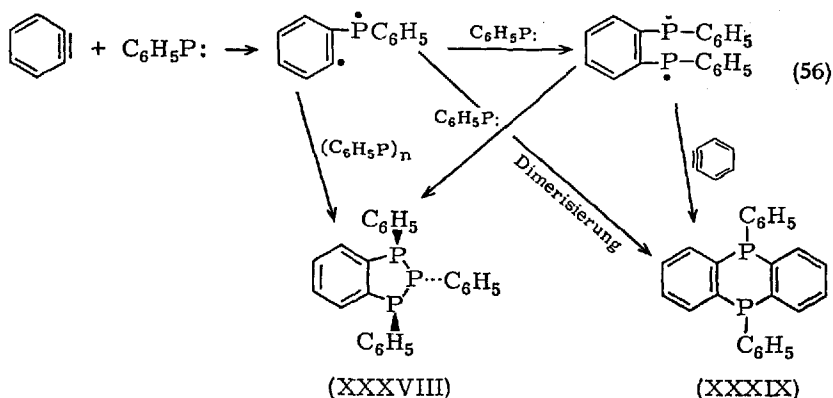


(XXXVII)

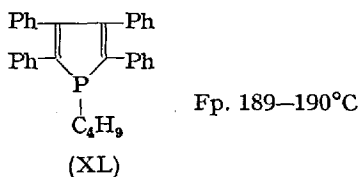
Kp $\sim$ 160 °C

Möglicherweise verlaufen diese Reaktionen ebenfalls über die intermediäre Bildung von „Trifluormethylphosphiniden“, CF_3P . Andererseits kann hier aber auch eine direkte Einlagerung des Butins zwischen die P-P-Bindungen mit anschließender Ringverkleinerung nicht ausgeschlossen werden.

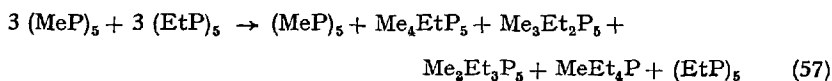
Schließlich wurde auch die Bildung von 1,2,3-Triphenyl-1,2,3-triphosphaindan (XXXVIII) und 5,10-Dihydro-5,10-diphenylphosphanthren (XXXIX) aus Dilithium-phenylphosphid und *o*-Bromjodbenzol oder *o*-Dijodbenzol über „Phenylphosphiniden, C_6H_5P “ und Benzyn formuliert (97) (Gl. 56).



Möglicherweise entsteht auch bei der katalytischen Spaltung von Tributylphosphin mit Jod bei 250 °C intermediär „Butylphosphiniden“, da in Gegenwart von Diphenylacetylen 1-Butyl-2,3,4,5-tetraphenylphosphol (XL) in 3 % Ausbeute isoliert werden konnte (69a). Roter Phosphor oder Triphenylphosphin reagierten allerdings unter den gleichen Bedingungen nicht mit Diphenylacetylen.



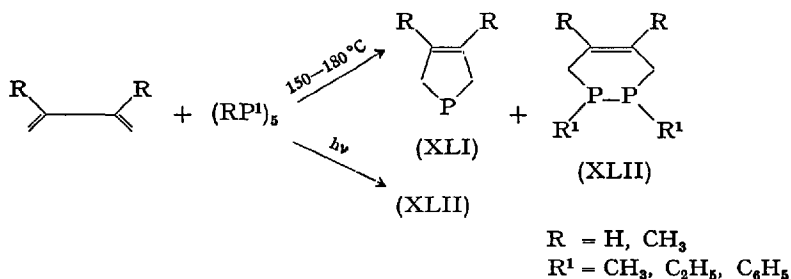
Für das intermediäre Auftreten von „Phosphiniden“ spricht vor allem die Austauschreaktion zwischen Pentamethyl-cyclopentaphosphin und Pentaäthyl-cyclopentaphosphin⁹, die alle möglichen gemischt substituierten Cyclopentaphosphine gab (Gl. 57) (108).



Schließlich gelang kürzlich auch die Addition thermisch und photochemisch aus Cyclopolyphosphinen gebildeter Bruchstücke an Diene (108a) (Gl. 58). So wurde nach 20stündigem Erhitzen von Cyclopolyphosphinen mit Dienen auf 150 bis 180 °C ein Gemisch von Phospholen

* In (108) wird angegeben, daß Äthyl-cyclopolyphosphin, hergestellt aus EtPCl_2 und Li oder Mg, pentamer sein soll. Diese Angaben widersprechen Berichten (7, 26, 76), nach denen ein Gemisch aus Vier- und Fünfring anfällt.

(XLI) und Tetrahydro-1,2-diphosphorin (XLII) in 40 bis 60 % Ausbeute isoliert, während beim Bestrahlen des Gemisches mit einer Hg-Hochdrucklampe ausschließlich XLII gebildet wurde (108a).



11. Anwendung der Cyclopolyphosphine

Neben der Verwendung als Liganden für Übergangsmetallkomplexe (s. Abschn. IV, 8) wurden die cyclischen Polyphosphine auch vorgeschlagen als Polymerisationskatalysatoren (88), als Polymerisationsbeschleuniger für Epoxyverbindungen (51, 53), als Brennstoffzusatz (53, 102), als Mittel zur Modifizierung der Verbrennungsrückstände in Verbrennungsmotoren (79), und als insektizide Mittel (88). Trifluormethyl-substituierte Cyclopolyphosphine wurden vorgeschlagen als in Kohlenwasserstoffen lösliche Antioxidationsmittel (17, 18), als Zusätze zu Schmiermittel und hydraulischen Ölen zur Verhinderung von Schäden, die durch ionisierende Strahlen verursacht werden (18), und als Zündstoffe (18). Die Oxydationsprodukte der CF_3 -substituierten Cyclopolyphosphine sollen als Trockenmittel ebenso wirksam sein wie P_2O_5 (17). Die Schwefeladdukte der Cyclopolyphosphine sollen nützlich sein als Wärmeaustauscher, Ölzusätze, hydraulische Öle, Textilhilfsmittel, Antioxidantien, Antischaummittel, Stabilisatoren, Vulkanisationsbeschleuniger, hydrophobe Mittel, Pestizide und Zündstoffe (93).

V. Literatur

1. Abel, E. W., D. A. Armitage u. R. P. Bush: J. chem. Soc. [London] 1964, 5584.
2. Amster, R. L., N. B. Colthup u. W. A. Henderson: Spectrochim. Acta 19, 1841 (1963).
3. —, W. A. Henderson u. N. B. Colthup: Canad. J. Chem. 42, 2577 (1964).
4. Ang, H. G., J. S. Shannon u. B. O. West: Chem. Commun. [London] 1965, 10.
5. Announcement: Chem. Engng. News 30, 4515 (1952).

6. Banks, R. E., u. R. N. Haszeldine: In: *Advan. Inorg. Chem. Radiochem.*, Vol. 3, S. 337. Eds. H. J. Emeléus u. A. G. Sharpe. New York: Academic Press 1961.
7. Baudler, M., u. K. Hammerström: *Z. Naturforsch.* 20b, 810 (1965).
- 7a. —, K. Kipker u. H. W. Valpertz: *Naturwissenschaften* 53, 612 (1966).
- 7b. — — — *Naturwissenschaften* 54, 43 (1967).
8. Beg, M. A. A., u. H. C. Clark: *Canad. J. Chem.* 39, 564 (1961).
9. Bennet, F. W., H. J. Emeléus u. R. N. Haszeldine: *J. chem. Soc. [London]* 1953, 1565.
10. Bloomfield, P. R., u. K. Parvin: *Chem. and Ind. [London]* 1959, 541.
11. Brown, A., u. S. Rundqvist: *Acta Cryst.* 19, 684 (1965).
12. Burg, A. B.: In: *Proc. of the Robert A. Welch Foundation Conferences on Chemical Research, VI. Topics in Modern Inorganic Chemistry.* Houston, Texas, 1962, S. 133.
13. — J. Amer. chem. Soc. 88, 4298 (1966).
14. —, u. J. E. Griffiths: *J. Amer. chem. Soc.* 82, 3514 (1960).
15. —, u. K. K. Joshi: *J. Amer. chem. Soc.* 86, 353 (1964).
16. —, u. W. Mahler: *J. Amer. chem. Soc.* 80, 2334 (1958).
17. — — A.P. 2923742 (1960); C.A. 54, 9765 b (1960).
18. — — A.P. 2923741 (1960); C.A. 54, 9767 b (1960).
19. — — J. Amer. chem. Soc. 83, 2388 (1961).
20. —, u. J. F. Nixon: *J. Amer. chem. Soc.* 86, 356 (1964).
21. —, u. L. K. Peterson: *Inorg. Chem.* 5, 943 (1966).
22. Burns, J. H., u. J. Waser: *J. Amer. chem. Soc.* 79, 859 (1957).
23. Corbridge, D. E. C.: In: *Topics in Phosphorus Chemistry*, Vol. 3, S. 57. Eds. E. J. Griffith u. M. Grayson. New York: Interscience Publ. 1966.
24. Cowley, A. H.: *Chem. Revs.* 65, 617 (1965).
25. —, u. R. P. Pinnell: *Abstracts of Papers*, 150 ACS Meeting, Atlantic City, Sept. 1965, 25-O.
26. — — *Inorg. Chem.* 5, 1459 (1966).
27. — — *Inorg. Chem.* 5, 1463 (1966).
- 27a. — — J. Amer. chem. Soc. 88, 4533 (1966).
28. — — Privatmitteilung.
29. Daly, J. J.: *J. chem. Soc. [London]* 1964, 3799.
30. — J. chem. Soc. [London] 1964, 6147.
31. — J. chem. Soc. [London] 1965, 4789.
32. — J. chem. Soc. [London] A 1966, 428.
33. — Privatmitteilung.
34. —, u. L. Maier: *Nature [London]* 203, 1167 (1964).
35. — — *Nature [London]* 208, 383 (1965).
36. Donohue, J.: *Acta Cryst.* 15, 708 (1962).
37. Dunitz, J. D., u. V. Schomaker: *J. chem. Physics* 20, 1703 (1952).
38. Feshchenko, N. G., u. A. V. Kirsanov: *Zhur. Obshchei Khim.* 31, 1399 (1961); C.A. 55, 27169b (1961).
39. Fluck, E., u. H. Binder: *Angew. Chem.* 78, 677 (1966).
40. — — Westdeutsche Chemiedozententagung, Würzburg, 1966.
41. —, u. K. Issleib: *Chem. Ber.* 98, 2674 (1965).
42. — — *Z. anorg. allg. Chem.* 339, 274 (1965).
43. — — *Z. Naturforsch.* 21b, 736 (1966).
44. Forster, A., C. S. Cundy, M. Green u. F. G. A. Stone: *Inorg. nucl. Chem. Letters* 2, 233 (1966).
45. Fowles, G. W. A., u. D. K. Jenkins: *Chem. Commun. [London]* 1965, 61.

46. *Frazier, S. E., R. P. Nielsen u. H. H. Sisler*: Inorg. Chem. **3**, 292 (1964).
47. —, u. *H. H. Sisler*: Inorg. Chem. **5**, 925 (1966).
48. *Fritzsche, H., U. Hasserodt u. F. Korte*: Angew. Chem. **75**, 1205 (1963).
49. *Gallagher, M. J., u. I. D. Jenkins*: Chem. Comm. [London] **1965**, 587; J. chem. Soc. [London] **C 1966**, 2176.
50. *Hedberg, K., E. W. Hughes u. J. Waser*: Acta Cryst. **14**, 369 (1961).
51. *Henderson, Wm. A. jr.*: A.P. 3029289 (1962); C.A. **57**, 8618e (1962).
52. —, *M. Epstein u. F. S. Seichter*: J. Amer. chem. Soc. **85**, 2462 (1963).
53. —, *S. A. Buckler u. M. Epstein*: A.P. 3032591 (1962); C. A. **57**, 11239f (1962).
54. *Hicks, D. G., u. J. A. Dean*: Chem. Commun. [London] **1965**, 172.
55. *Hoffmann, H., u. R. Grünewald*: Chem. Ber. **94**, 186 (1961).
56. *Horner, L., H. Hoffmann u. P. Beck*: Chem. Ber. **91**, 1583 (1958).
57. *Hudson, R. F.*: Structure and Mechanism in Organo-Phosphorus Chemistry. In: Organic Chemistry, Vol. 6, S. 34. Ed. *A. T. Bloomquist*. London and New York: Academic Press 1965.
58. *Huheey, J. E.*: J. chem. Educ. **40**, 153 (1963).
59. *Issleib, K., u. G. Doell*: Chem. Ber. **94**, 2664 (1961).
60. — *Z. anorg. allgem. Chem.* **324**, 259 (1963).
61. —, u. *E. Fluck*: Angew. Chem. **78**, 597 (1966).
62. —, u. *M. Hoffmann*: Chem. Ber. **99**, 1320 (1966).
63. —, u. *D. Jacob*: Chem. Ber. **94**, 107 (1961).
64. —, u. *M. Keil*: Z. anorg. allg. Chem. **333**, 10 (1964).
65. —, u. *K. Krech*: Chem. Ber. **98**, 2545 (1965).
66. — *Chem. Ber.* **99**, 1310 (1966).
67. —, u. *B. Mitcherling*: Z. Naturforsch. **15b**, 267 (1960).
68. —, u. *W. Seidel*: Z. anorg. allg. Chem. **303**, 155 (1960).
69. —, u. *K. Standtke*: Chem. Ber. **96**, 279 (1963).
- 69a. *Johnson, F., R. S. Gohlke u. W. A. Nasutavicus*: J. organometal. Chem. **3**, 233 (1965).
70. *Jung, H.*: Dissertation. Technische Hochschule München, 1962.
71. *Köhler, H., u. A. Michaelis*: Chem. Ber. **10**, 807 (1877).
72. *Krauss, H. L., u. H. Jung*: Z. Naturforsch. **15b**, 545 (1960).
73. *Kuchen, W., u. H. Buchwald*: Angew. Chem. **68**, 791 (1956).
74. — *Chem. Ber.* **91**, 2296 (1958).
75. —, u. *W. Grünewald*: Angew. Chem. **75**, 576 (1963).
76. — *Chem. Ber.* **98**, 480 (1965).
- 76a. — Privatmitteilung.
77. *Kulakova, V. N., Y. M. Zinov'ev u. L. Z. Soborovskii*: Zhur. Obshchei Khim. **29**, 3957 (1959); C.A. **54**, 20846e (1960).
78. *Lane, A. P., u. D. S. Payne*: Proc. chem. Soc. **1964**, 403.
79. *Loper, B. H., u. F. S. Seichter*: A.P. 3069246 (1962); C.A. **58**, 7776c (1963).
80. *Mahler, W.*: J. Amer. chem. Soc. **86**, 2306 (1964).
81. —, u. *A. B. Burg*: J. Amer. chem. Soc. **79**, 251 (1957).
82. — *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 6161 (1958).
83. *Maier, L.*: Helv. chim. Acta **46**, 1812 (1963).
84. — *Helv. chim. Acta* **48**, 1190 (1965).
85. — *Helv. chim. Acta* **49**, 1119 (1966).
86. — In: Progress in Inorganic Chemistry, Vol. 5, S. 76. Ed. *F. A. Cotton*. New York: Interscience Publ. 1963.
87. — In: Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 2, S. 50. Eds. *M. Grayson und E. J. Griffith*. New York: Interscience Publ. 1965.

88. — A.P. 3242216 (1966); C.A. 64, 15922f (1966).
89. —, u. J. J. Daly: In Vorbereitung.
90. — Unveröffentl.
91. Mann, F. G., u. M. J. Pragnell: J. chem. Soc. [London] C 1966, 916.
92. Miller, B.: In: Topics in Phosphorus Chemistry, Vol. 2, S. 142. Eds. M. Grayson and J. J. Griffith. New York: Interscience Publ. 1965.
93. Monsanto Co. (Erfinder L. Maier): Belg.P. 639193 (1964); C.A. 62, 9175a (1965).
94. Nielsen, M. L., J. V. Pustinger jr. u. J. Strobel: J. Chem. Engng. Data 9, 167 (1964).
95. Nixon, J. F., zitiert bei R. Schmutzler: Angew. Chem. 77, 530 (1965), Ref. (29), und persönl. Mitteilung.
96. Nöth, H., u. H. J. Vetter: Chem. Ber. 94, 1505 (1961).
97. Paddock, N. L.: Roy. Inst. Chem. [London], Lecture Series, 1962, No. 2.
98. Palenik, G. J., u. J. Donohue: Acta Cryst. 15, 564 (1962).
99. Pass, F., u. H. Schindlbauer: Mh. Chem. 90, 148 (1959).
100. Postnikova, G. B., u. I. F. Lutsenko: Zhur. Obshchei Khim. 33, 4029 (1963); C.A. 60, 9309a (1964).
101. Rauhut, M. M., u. A. M. Semsel: J. Org. Chem. 28, 473 (1963).
102. — — A.P. 3099690 (1963); C.A. 60, 556a (1964).
103. Reesor, J. W. B., u. G. F. Wright: J. Org. Chem. 22, 385 (1957).
104. Richtsätze für die Nomenklatur der anorganischen Chemie: Chem. Ber. (7) XLVII—LXXXVI (1959).
105. Sasse, K.: In Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie. Herausg. E. Müller, Vol. XII (1963), Organische Phosphorverbindungen, Teil 1, S. 190.
106. Schindlbauer, H.: Persönl. Mitteilung.
107. Schmidt, U., u. Ch. Osterroht: Angew. Chem. 77, 455 (1965).
108. —, R. Schröer u. H. Achenbach: Angew. Chem. 78, 307 (1966).
- 108a. —, u. I. Boie: Angew. Chem. 78, 1061 (1966).
109. Schmutzler, R.: Persönl. Mitteilung.
110. Seel, F., K. Rudolph u. R. Budenz: Z. anorg. allg. Chem. 341, 196 (1966).
111. Seidel, W.: Z. anorg. allg. Chem. 330, 141 (1964).
112. —, u. K. Issleib: Z. anorg. allg. Chem. 325, 113 (1963).
113. Spencer, C. J., u. W. N. Lipscomb: Acta Cryst. 14, 250 (1961).
114. —, P. G. Simpson u. W. N. Lipscomb: Acta Cryst. 15, 509 (1962).
115. Steinkopf, W., u. H. Dudek: Chem. Ber. 62, 2494 (1929).
116. Vetter, H. J., u. H. Nöth: Chem. Ber. 96, 1816 (1963).
117. Wagner, R. I.: Zitiert in (15), Ref. 3.
118. Watson, W. H.: Texas J. Sci. 11, 471 (1959); C. A. 54, 13928c (1960).
119. Weil, Th., B. Pries u. H. Erlenmeyer: Helv. chim. Acta 35, 616 (1952).
120. Weiss, J.: Z. anorg. allg. Chem. 306, 30 (1960).
121. Wheatley, P. J.: J. chem. Soc. 1964, 2206.
122. Wiberg, E., M. Van Ghemen u. G. Müller-Schiedmayer: Angew. Chem. 75, 814 (1963).
123. Wu, Ch.: J. Amer. chem. Soc. 87, 2522 (1965).

(Eingegangen am 9. Dezember 1966)

Elektrophile Substitutionen bei quecksilberorganischen Verbindungen

Prof. Dr. O. A. Reutov

Chemische Fakultät der Universität, Moskau, UdSSR

Inhaltsverzeichnis

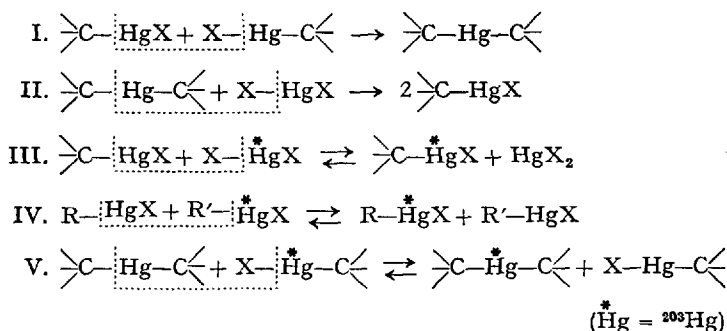
Bimolekulare elektrophile Substitution (S_E2) am gesättigten Kohlenstoffatom	61
Umlagerung von quecksilber-organischen Verbindungen mit Hilfe von Diphenylquecksilber	67
Stereochemie der S_E2 -Reaktionen	67
Monomolekulare elektrophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom.	69
Anionische Katalyse des Isotopenaustausches	73
Halogen-Demerkurierungsreaktionen	77
Protonen-Demerkurierung	80
„Innere Katalyse“ bei S_E -Reaktionen	83
Reaktionsfähigkeit quecksilber-organischer Verbindungen der Olefin- und der aromatischen Reihe	87
Literatur	88

In den letzten Jahren sind hinsichtlich der Erforschung der S_E -Reaktionen bei den quecksilber-organischen Verbindungen wesentliche Erfolge erzielt worden¹.

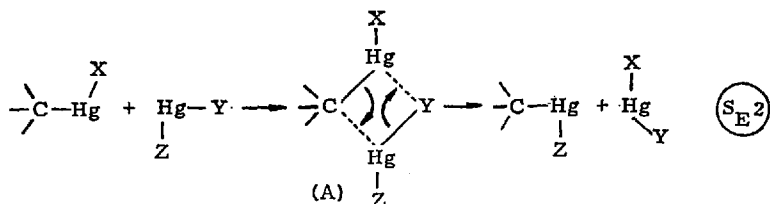
Bimolekulare elektrophile Substitution (S_E2) am gesättigten Kohlenstoffatom

Auf Grund unserer Untersuchungen über die Kinetik und Stereochemie der elektrophilen Substitutions-Reaktion am gesättigten Kohlenstoffatom) (I–V).

¹ Wir werden hier auf die interessanten Untersuchungen von *Cram* über die Chemie der Carbanionen nicht eingehen, da eine entsprechende Übersicht erst vor kurzem erschienen ist. (*D. J. Cram: Fundamentals of carbanion Chemistry. New York: Academic Press 1965.*)



kamen wir zu dem Ergebnis, daß diese Reaktionen in unpolaren und wenig polaren Lösungsmitteln über einen cyclischen viergliedrigen Übergangszustand vom Typ A verlaufen (1-3)².



- I. X = Y = Hal; Z = Alk.
- II. X = Alk.; Y = Z = Hal.
- III. X = Y = Z = Hal.
- IV. Z = Alk.; X = Y = Hal.
- V. X = Z = Alk.; Y = Hal.

Die Gründe für die Annahme der Struktur A sind folgende:

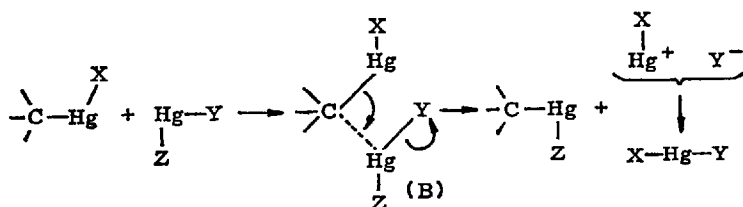
Die Reaktionen verlaufen bimolekular (insgesamt Reaktionen zweiter Ordnung, aber Reaktionen erster Ordnung hinsichtlich der einzelnen Reaktionsteilnehmer).

Sie verlaufen unter strenger Beibehaltung der stereochemischen Konfiguration. Ein neu eintretendes Metallatom findet sich am Platz des ausgetretenen (4, 5, 26).

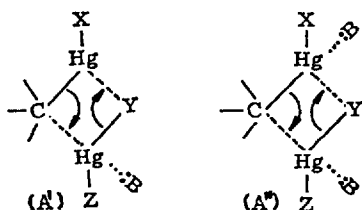
Schließlich wäre auch ein Übergangszustand vom Typ B in unpolaren oder wenig polaren Lösungsmitteln wenig wahrscheinlich, da er zwischenzeitlich zur Bindung der Ionen HgX^+ und Y^- führen würde. (Ein Ablauf der $\text{S}_{\text{E}}2$ -Reaktionen über B ist nur in polaren Lösungsmitteln sehr wahrscheinlich (6, 7).)

² $\text{S}_{\text{E}}2$ -Reaktionen die über einen cyclischen Übergangszustand verlaufen, werden oft als $\text{S}_{\text{Ei}}2$ gekennzeichnet.

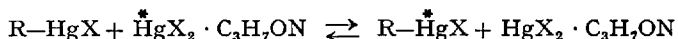
Elektrophile Substitutionen bei quecksilberorganischen Verbindungen



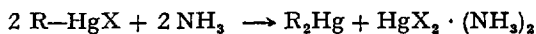
Es ist auch anzunehmen, daß Lösungsmittel mit einsamen Elektronenpaaren im Molekül (Pyridin, Dimethylformamid, Ammoniak), eines oder beide Quecksilber-Atome im Übergangszustand solvatisieren und evtl. sogar eine koordinative Bindung eingehen (Zwischenzustand A' und A'').



Für die vorstehenden Reaktionen III und I ist eine derartige koordinative Bindung experimentell erwiesen. So ist die Isotopenaustauschreaktion zwischen dem Äthylester der α -Bromquecksilber-phenyllessigsäure und Bromquecksilber in Dimethylformamid tatsächlich eine Reaktion von R-HgX mit dem Komplex aus $^*\text{HgX}_2$ mit Dimethylformamid (8):

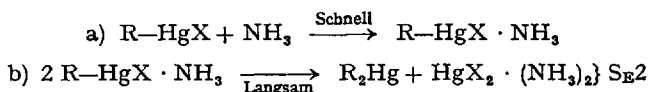


Es besteht kein Zweifel darüber, daß bei dem Ablauf der Reaktion in Pyridin (3, 9) als Reaktionspartner der Komplex $\text{HgX}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ auftritt und nicht das freie HgX_2 . Die Reaktion verläuft unter der Einwirkung von Ammoniak in Chloroform



in erster Stufe über einen quecksilber-organischen Komplex mit Ammoniak, augenscheinlich nach Schema I:

Schema I



(Zur Begründung des Reaktionsablaufes und seine Diskussion vgl. (10–14).)

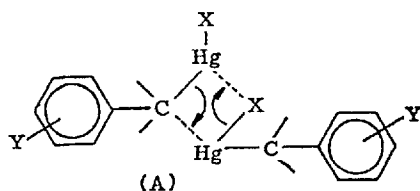
Die S_E2 -Reaktion verläuft in diesem Fall über den Übergangszustand vom Typ A''.

Es ist leicht, einzusehen, daß allgemeine Schlüsse über den Mechanismus der S_E2 -Reaktion am gesättigten Kohlenstoffatom, die bei der Betrachtung des Übergangszustandes A mit oder ohne Berücksichtigung der Solvation (Koordination) am Quecksilberatom gezogen werden, identisch sein werden, da der Zustand A'' im Prinzip von dem Zustand A' gar nicht sehr verschieden ist³.

Die entscheidende Besonderheit aller Übergangszustände ist der viergliedrige Ring A. Er bedingt auch die Übereinstimmung der Folgerungen, die auf Grund unabhängiger Untersuchungen der S_E2 -Reaktion aller fünf Reaktionen I–V aufgestellt worden sind.

Wir wollen daher nun bei der Beurteilung der charakteristischen Besonderheiten der Reaktion I, die wir „Symmetrisierungsreaktion“ nennen wollen der Anschaulichkeit halber den viergliedrigen Übergangszustand A sozusagen „in reiner Form“ der Betrachtung zugrunde legen. Dabei werden wir selbstverständlich nicht vergessen, daß in Wirklichkeit entweder eines oder gar beide Quecksilber-Atome mit den Ammoniak-Molekülen koordinativ verbunden sind.

Bei der Untersuchung des Einflusses von Strukturfaktoren auf die Geschwindigkeit der Symmetrierungsreaktion bei einer Reihe von substituierten Äthylestern der α -Bromquecksilberphenylelessigsäure hat sich ergeben, daß im Übergangszustand A die Auflösung der ursprünglichen C–Hg-Bindung eine wichtigere Rolle spielt als die Bindung der neuen (2, 1a).



Die Werte k_2 der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen zweiter Ordnung sind in Tab. 1 summarisch angegeben.

Tabelle 1. Die Konstante k_2 für $p\text{-NO}_2$ ist unter Zugrundelegung der Gleichung von Hammett für diese Reihe berechnet ($\rho = 2,85$)

Y	$p\text{-NO}_2^+$	p-J	p-Br	m-Br	o-Br	p-Cl	p-F	H
$k_2 \text{ ml} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	17730	670	540	1445	426	470	148	110

³ Die Ansicht von Jensen (13) beruht auf einem Mißverständnis (14).

Fortsetzung von Tabelle 1

Y	p-CH ₃	m-CH ₃	o-CH ₃	p-C ₂ H ₅	p-(CH ₃) ₂ CH	p-(CH ₃) ₃ CH
$k_2 \text{ ml} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	34	71	32	41	42	28

Der Einfluß der Substituenten Y auf die untersuchte Reaktion folgt der Gleichung von Hammett (Abb. 1).

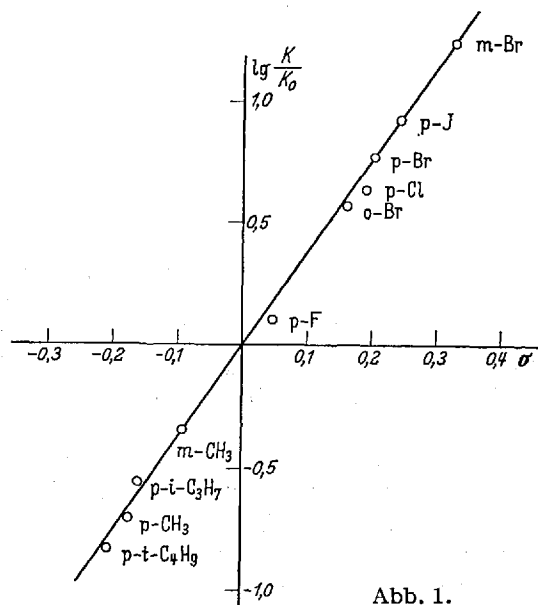
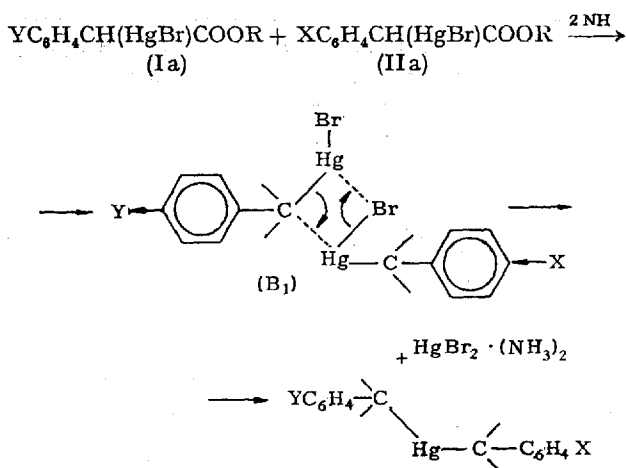


Abb. 1.

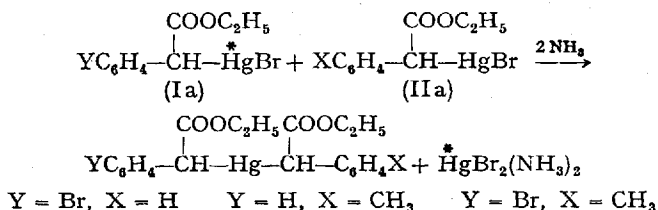
Wie man sieht, ist der Einfluß der Substituenten entgegengesetzt gegenüber typischen S_E2 -Reaktionen. Es ist zu bemerken, daß ein solch „anomaler“ Einfluß der Substituenten auch bei der Reaktion der Ester der α -Bromquecksilber-phenylelessigsäure mit $J_2/\text{Cd}J_2$ in Toluol beobachtet wurde (15).

Das läßt sich damit erklären, daß infolge der Spezifität unserer quecksilber-organischen Verbindungen (große Labilität der C-Hg-Bindung) die untersuchte S_E2 -Reaktion zu einem Grenzfall von Reaktionen gehört und benachbart den bis in die letzte Zeit unbekannten S_E1 -Reaktionen einzuordnen ist.

Da in dem Übergangszustand A nicht nur die C-Hg-Bindung, sondern auch die ursprüngliche Hg-Br-Bindung gelöst wird, kann man annehmen, daß dieser Zwischenzustand im Falle einer Reaktion mit verschiedenartigen Molekülen Ia und IIa leichter erreicht wird.



Der elektronegative Substituent Y muß die Lösung der ursprünglichen C–Hg-Bindung in dem Zwischenzustand B₁ erleichtern, der elektropositive Substituent X dasselbe hinsichtlich der Bindung Hg–Br bewirken. Man darf also erwarten, daß eine „Cosymmetrisierung“ solcher Art schneller vor sich geht, als jene beliebiger Reaktionsteilnehmer. Das Experiment brachte die volle Bestätigung dieser Annahme. Schließlich konnte mit Hilfe von radioaktivem Quecksilber ²⁰³Hg gezeigt werden (16), daß das Quecksilber-Atom des Ausgangsmoleküls (Ia) vorzugsweise mit dem Substituenten Y den Komplex HgBr₂ · (NH₃)₂ bildet, das Quecksilber-Atom aus dem Molekül IIa dagegen mit dem Substituenten X die quecksilberorganische Verbindung bildet, wie sich das aus dem Zwischenzustand B₁ voraussagen läßt.



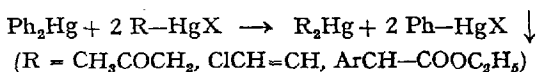
Der postulierte Vierring kann bei den S_E2 -Reaktionen von quecksilberorganischen Verbindungen somit als wohlbegründet angesehen werden ⁴.

⁴ In das Gebiet der hier untersuchten Reaktionen metallorganischer Verbindungen, die einen analogen Übergangszustand einschließen, gehören auch einige Reaktionen der bimolekularen elektrophilen Substitution eines Metalls gegen Wasserstoff, Haloid und Metall am gesättigten olefinischen und aromatischen Kohlenstoff-Atom (vgl. (11, 17, 18, 19)).

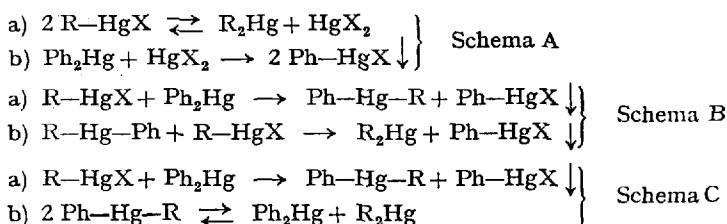
Es bleibt zu bemerken, daß sich aus einer Arbeit von *Dessy* und Mitarbeitern (20) die Möglichkeit eines komplizierteren Übergangszustandes während der S_E2 -Reaktionen am gesättigten Kohlenstoffatom ergibt, als von uns und *Ingold* (21) angenommen wurde. Die Arbeit von *Dessy* ließ sich bei einer Nachprüfung aber nicht bestätigen (22).

Umlagerung von quecksilber-organischen Verbindungen mit Hilfe von Diphenylquecksilber

Diphenylquecksilber wurde bereits 1958 als Umlagerungsmittel für quecksilber-organische Verbindungen mit labiler C-Hg-Bindung vorgeschlagen (23).



Drei Reaktionsschemata lassen sich diskutieren:



Schema B und C haben nach *Jensen* (24) den gleichen Grad von Wahrscheinlichkeit.

In einer zusammen mit *Belezkaja* und *Artamkina* (25) veröffentlichten Arbeit haben wir unter Verwendung von Estern der mit ^{203}Hg markierten α -Bromquecksilber-arylessigsäuren ($\text{R} = \text{Ar}-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$) beweisen können, daß der Reaktionsmechanismus dem Ablauf B entspricht. Es ist leicht zu ersehen (Schema B), daß beide Reaktionsstufen dem schon früher von uns erkannten Trialkyl-Austausch an quecksilber-organischen Verbindungen (5, 26) analog sind.

Stereochemie der S_E2 -Reaktionen

Alle bisher untersuchten S_E2 -Reaktionen am gesättigten Kohlenstoffatom von quecksilber-organischen Verbindungen verlaufen unter strenger Einhaltung der stereochemischen Konfiguration. Ein Beispiel ist die von

uns oben bereits besprochene untersuchte „Symmetrierungsreaktion“ (4). Das zweite Beispiel ist in der ersten Formelübersicht als V bezeichnet. Sie wurde von uns (5, 26) und etwas später unabhängig von uns von *Ingold* und Mitarbeitern (27) studiert.

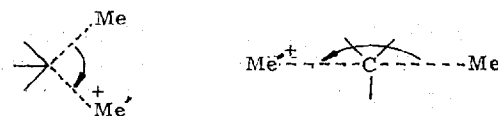
Auch die in der ersten Formelübersicht als II bezeichnete Reaktion symmetrischer quecksilber-organischer Verbindungen mit Quecksilberhalogeniden wurde neben einigen weiteren von *Ingold* und Mitarbeitern (27a) untersucht.

Nach einer Regel der S_E2 -Substitution (2), soll am gesättigten Kohlenstoffatom die Konfiguration erhalten bleiben. Allein es bleibt zu fragen, ob die S_E2 -Regel, die bislang nur auf Grund der Reaktionsfähigkeit von quecksilber-organischen Verbindungen aufgestellt worden ist, allgemeinen Charakter hat.

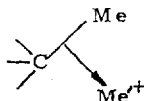
Wie bekannt ist die Konfigurationsumkehrung bei den S_N2 -Reaktionen am gesättigten Kohlenstoffatom dadurch bedingt, daß von zwei möglichen Übergangszuständen der erste energetisch bevorzugt ist:



Analog muß dann bei S_E2 -Reaktionen von den zwei möglichen Übergangszuständen ein Zustand entsprechend bevorzugt sein, ganz abgesehen von der häufig möglichen Stabilisierung durch die oben diskutierte Vierring-Bildung.



Im Hinblick auf die π -Komplexe wäre die Annahme möglich, daß der bevorzugte Übergangszustand aus einem in erster Stufe sich bildenden σ -Komplex entsteht:



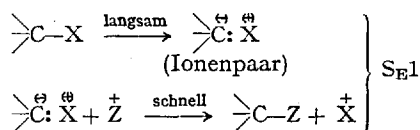
Es gibt jedoch im Gegensatz zu den π -Komplexen bis jetzt keinerlei experimentelle Beweise für das Auftreten solcher σ -Komplexe. Auf der anderen Seite ist es schwer, die Annahme zu widerlegen, daß dem bevor-

zugten Übergangszustand ein Angriff durch das Kation Me^+ der C–Me-Bindung, sozusagen im Sinne eines hypothetischen σ -Komplexes, vorangeht.

Was die Größe des reagierenden Bereiches angeht, so scheint er für die Einhaltung der Konfiguration bei den quecksilber-organischen Verbindungen wenig geeignet, wenn man an den großen Atomradius des Quecksilbers denkt. Vielleicht kann die räumliche Ausdehnung das Erreichen des begünstigten Übergangszustandes erschweren, das stereochemische Ergebnis ist jedoch nicht zu ändern, auch nicht mit Metallen von sehr großem Atomvolumen. Somit darf man annehmen, daß die Regel von der Einhaltung der Konfiguration bei $\text{S}_{\text{E}}2$ -Reaktionen einen ziemlich allgemeinen Charakter hat. (Ein bekannter Fall der Konfigurationsumkehr bei der $\text{S}_{\text{E}}2$ -Reaktion der 5-Norbornen-2-borsäure mit HgCl_2 – läßt sich dadurch erklären, daß der Austausch des Borsäure-Restes gegen den HgCl -Rest eine transannulare (aber nicht gewöhnliche) elektrophile Substitution darstellt (27). Ein analoges Beispiel hat *Winstein* (27b) beschrieben).

Monomolekulare elektrophile Substitution am gesättigten Kohlenstoffatom

Allgemein kann der $\text{S}_{\text{E}}1$ -Mechanismus wie folgt dargestellt werden:



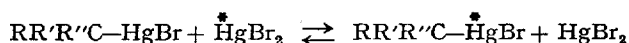
Im ersten, langsam verlaufenden Stadium der Reaktion kommt es zur Ionisation der C–X-Bindung unter Bildung eines Carbanions (in Form eines Ionenpaares). In der zweiten, rasch verlaufenden Reaktionsstufe reagiert das Ionenpaar mit dem elektrophilen Reaktionsteilnehmer (Z^+) unter Bildung des Endprodukts.

Wir hatten die Hoffnung, den $\text{S}_{\text{E}}1$ -Mechanismus in Verbindung mit den Untersuchungsergebnissen über die Stereochemie und Kinetik der Umlagerung der Ester der α -Bromquecksilberarylessigsäuren unter der Einwirkung von Ammoniak zu realisieren.

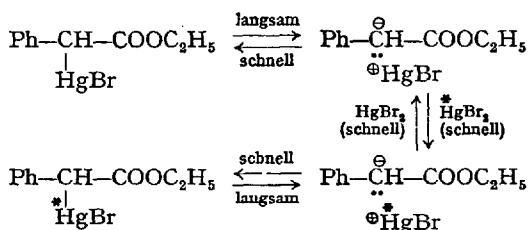
Die Art des Einflusses von Struktur Faktoren auf den zeitlichen Verlauf der untersuchten $\text{S}_{\text{E}}2$ -Reaktion wies darauf hin, daß im Übergangszustand A die Auflösung der alten C–Hg-Bindung eine wichtigere Rolle spielt als die Bildung der neuen (2).

Dieses bei bimolekularen Reaktionen ungewöhnliche Ergebnis beweist, daß die untersuchte Reaktion nahe dem Grenzbereich zwischen der S_E2 - und S_E1 -Reaktion einzuordnen ist. (Für die letztere erweist sich wie gesagt, das Ionisierungsstadium der ursprünglichen Bindung als besonders wichtig⁵).

Es war zu hoffen, daß bei Durchführung der S_E -Reaktionen (an denselben Estern der α -Bromquecksilber-arylessigsäuren) in einem Lösungsmittel hoher Ionisierungsfähigkeit eine Aufklärung des S_E1 -Reaktionsverlaufs gelingen könnte. Tatsächlich gelang dies bei der Isotopenaustauschreaktion:



Der Isotopenaustausch in Pyridin, Dimethylformamid und Äthanol ist eine S_E2 -Reaktion (9, 9a). Bei Verwendung des stark ionisierenden Dimethylsulfoxyds (DMSO) als Lösungsmittel, ändern sich Kinetik und Mechanismus der Reaktion sofort. Die Reaktion wird eine solche erster Ordnung in bezug auf die quecksilber-organische Verbindung und nullter Ordnung in bezug auf das Quecksilberbromid. Auf diese Weise ließ sich erstmals der S_E1 -Typ der Substitutionsreaktion aufklären (28).



Der Einfluß der Substituenten X in para-Stellung am Benzolring auf die Geschwindigkeit des Isotopenaustauschs wurde untersucht. Tab. 2 führt die experimentellen Daten für substituierte Äthylester der α -Bromquecksilber-phenylelessigsäuren bei 30°C auf.

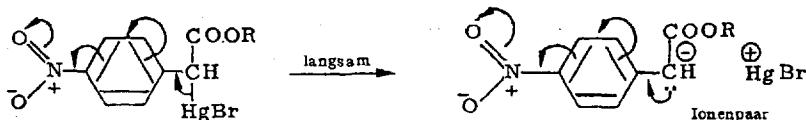
Elektronenabgebende Substituenten (tert.-Butyl) vermindern, elektronenaufnehmende Substituenten (Jod, Nitro-Gruppen) erhöhen die Reaktionsgeschwindigkeit.

⁵ Die Ester der α -Bromquecksilber-arylessigsäuren enthalten, ähnlich wie andere in α -Stellung Hg-substituierte Oxo-Verbindungen, eine außerordentliche labile C-Hg-Bindung, die in höherem Maße zur Ionisation neigt als die üblichen, Alkyl- oder Aryl-Gruppen enthaltenden quecksilber-organischen Verbindungen.

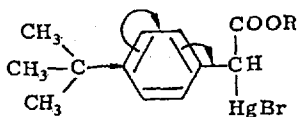
Tabelle 2

Verbindung $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{—CH—COOC}_2\text{H}_5$ HgBr	X		
	$(\text{CH}_3)_3\text{C}$	J	NO_2
$\frac{k_X}{k_H}$ (DMSO, 30 °C)	0,71	1,31	4,04

Das steht im Einklang mit unseren Vorstellungen über den $\text{S}_{\text{E}}1$ -Mechanismus: Elektronegative Substituenten müssen die Lösung der C—Hg-Bindung erleichtern und das Carbanion stabilisieren, das sich (in Form eines Ionenpaares) als Ergebnis der langsam verlaufenden Ionisation der quecksilber-organischen Verbindung bildet.



Die Wirkung elektropositiver Substituenten wird also entgegengesetzt sein:



Daher die Minderung der Ionisationsgeschwindigkeit und folglich aller Reaktionen.

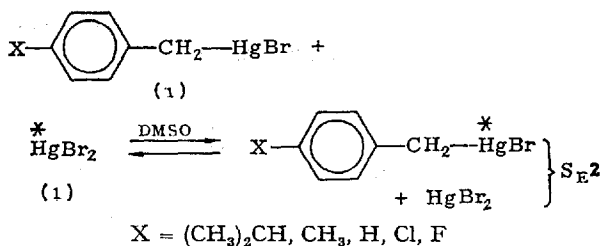
Ingold und Mitarbeiter (29) haben unsere Arbeiten (28, 30) wiederholt und unsere Resultate (28) über den $\text{S}_{\text{E}}1$ -Mechanismus bei Isotopenaustauschreaktionen des α -Bromquecksilber-phenylelessigsäureesters unter Verwendung von $^{203}\text{HgBr}_2$ in Dimethylsulfoxid voll und ganz bestätigt. Sie konnte aber unsere in 70 %igem wäßrigem Dioxan erhaltenen Resultate nicht reproduzieren.

Wir hatten auch hier eine Reaktion erster Ordnung in bezug auf die quecksilber-organischen Verbindungen und nullter Ordnung in bezug auf das $^{203}\text{HgBr}_2$ (und folglich auch einen $\text{S}_{\text{E}}1$ -Mechanismus) beobachtet. Nach den Angaben *Ingolds*, die er als vorläufig bezeichnet, liegt eine Reaktion zweiter Ordnung vor (erster Ordnung in bezug auf R—Hg—X und $^{203}\text{HgX}_2$).

Vor kurzem haben wir mit *V. I. Sokolov* unsere in 70 %igem wäßrigem Dioxan durchgeführte Arbeit wiederholt und unsere früher mitgeteilten Resultate reproduzieren können (30, 31). Die Ursache der Verschiedenheit unserer und *Ingolds* Resultate beim Arbeiten in Dioxan ist noch nicht klar. Übrigens

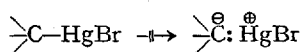
hat diese Frage keine prinzipielle Bedeutung mehr, da wir und *Ingold* (32) qualitativ wie quantitativ in der Hauptsache übereinstimmen: Ein S_E1 -Mechanismus wurde entdeckt und er liegt bei der Untersuchung der Isotopen-Austauschreaktion des α -Bromquecksilber-phenylelessigsäureäthylesters mit $^*\text{HgBr}_2$ in Dimethylsulfoxid vor.

Bei der Untersuchung des Isotopenaustausches benzylgruppen-haltiger quecksilber-organischer Verbindungen (die in S_E -Reaktionen weniger reaktionsfähig sind als die Ester der α -Bromquecksilber-phenylelessigsäure) in Dimethylsulfoxid wurde gefunden (33), daß die Reaktion nicht monomolekular, sondern bimolekular verläuft, das heißt, daß sie von der

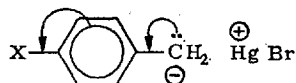


gleichen Art ist wie bei der Verwendung von Chinolin als Lösungsmittel (34) ⁶.

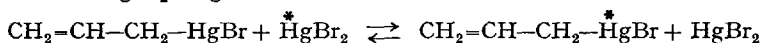
Offenbar bleibt trotz des hohen Ionisierungsvermögens des Dimethylsulfoxids in diesem Fall die Ionisierung der beständigen C-Hg-Bindung und Bildung eines Ionenpaares aus:



Diese Annahme ist verständlich. Der Ablauf der Reaktion muß in Dimethylsulfoxid wahrscheinlicher werden, wenn das als Folge der Ionisation sich bildende Carbanion wegen der Delokalisation der negativen Ladung beständiger ist, z.B. auf Grund von Strukturfaktoren:



⁶ Es ist interessant, daß das Allylquecksilberbromid außerordentlich schnell mit $^*\text{HgBr}_2$ reagiert:



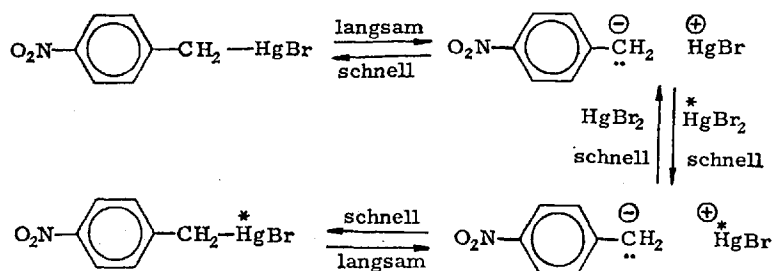
Das Isotopengleichgewicht stellt sich schon bei Zimmertemperatur in Lösungsmitteln wie Dimethylsulfoxid, Chinolin, Aceton, Toluol praktisch augenblicklich ein.

Als beste Objekte für die Verwirklichung des S_E1 -Mechanismus sollten sich substituierte Benzylquecksilberhalogenide mit stark elektronegativen Substituenten am Benzolring erweisen. Die experimentelle Nachprüfung bestätigte diese Annahme.

Wir untersuchten die Kinetik des Isotopenaustauschs von para-Nitrobenzyl-quecksilberbromid mit radioaktivem Quecksilberbromid in Dimethylsulfoxid. Wie erwartet, findet man eine Reaktion erster Ordnung (erster Ordnung in bezug auf die quecksilberorganische Verbindung und nullter Ordnung in bezug auf das Quecksilberbromid).

So ist es gelungen, die S_E1 -Reaktion auch für benzylgruppen-haltige Systeme nachzuweisen. Indem wir zielbewußt Strukturfaktoren und die Ionisationsfähigkeit des Lösungsmittels ausnutzen (35).

Der Reaktionsmechanismus kann durch folgendes Schema ausgedrückt werden:



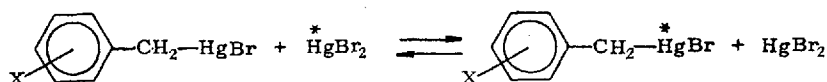
Der Einfluß des Halogens X in den Verbindungen vom Typ $\text{Y}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{Hg}-\text{X}$ auf die Geschwindigkeit des S_E2 - und S_E1 -Reaktionen des Isotopenaustauschs wurde untersucht. Wie sich erwarten ließ, ist der Einfluß in beiden Fällen gleich: Die Geschwindigkeit des Isotopenaustausches wächst in der Reihenfolge $\text{Cl} < \text{Br} < \text{J}$.

Ingold und Mitarbeiter haben in zwei Fällen die Stereochemie der S_E1 -Reaktion untersucht: Den Isotopenaustausch des α -Bromquecksilberphenylessigsäureäthylesters mit HgBr_2 in Dimethylsulfoxid (29) und die Reaktion von Di-sec-butyl-quecksilber mit Diäthyl-talliumbromid in Dimethylformamid (36). In beiden Fällen tritt Racemisierung ein.

Anionische Katalyse des Isotopenaustausches

Die Isotopenaustauschreaktion von Benzyl-quecksilberhalogeniden mit $^{203}\text{HgX}_2$ hat sich als geeignet zur Erforschung jener charakteristischen Besonderheiten der anionischen Katalyse erwiesen, die von Ingold

und Mitarbeitern (37) beim Isotopenaustausch an Alkylen gefunden worden ist:



Wie gezeigt, verläuft dieser Isotopenaustausch in Chinolin und Dimethylsulfoxid (ausgenommen $\text{X} = \text{NO}_2$) als $\text{S}_{\text{E}2}$ -Reaktion. k_2 (Chinolin) = $0,13 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Std}^{-1}$; k_2 (DMSO) = $0,37 \text{ l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Std}^{-1}$. Der Isotopenaustausch wird durch KBr bedeutend beschleunigt.

So wächst z. B. die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit⁷ bei $[\text{HgBr}_2] = [\text{R}-\text{Hg}-\text{Br}] = 0,06 \text{ Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ auf folgende Weise je nach der Konzentration von KBr:

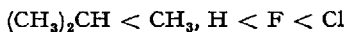
$[\text{KBr}]$, $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$	0	0,06	0,12	0,18
$10^3 \cdot k_2$, $\text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{Std}^{-1}$	37	148	1444	2139

Ein p-Substituent X am Benzolring beeinflusst die nicht-katalysierte, wie auch die durch Zugabe von KBr katalysierte Reaktion (33). Dieser Einfluß hat aber entgegengesetzte Wirkung. In Tab. 3 sind die Zeiten für die Hälfte des Isotopenaustausches für Verbindungen $\text{XC}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{HgBr}$ bei $[\text{KBr}] = 0$; 0,09; und 0,12 $\text{Mol} \cdot \text{l}^{-1}$ in DMSO bei 70°C in Minuten angegeben.

Bei der nicht-katalysierten Reaktion besteht hinsichtlich der reaktionsbeschleunigenden Wirkung, also folgende Reihenfolge:



Beim Isotopenaustausch in Gegenwart von KBr ändert sich das Bild grundlegend. Parallel der starken Reaktionsbeschleunigung kommt es zu einer Umkehrung der Wirkung der Substituenten (33):



Die Wirkung des KBr-Zusatzes kann damit erklärt werden, daß sich in dem System die Komplexe HgBr_3^- und $\text{R}-\text{HgBr}_2^-$ bilden, die den Verlauf des Isotopenaustausches fördern. Es ist augenscheinlich, daß der

⁷ Bei hohen KBr-Konzentrationen (z. B. bei $[\text{KBr}]/[\text{HgBr}_2] = 2$ oder mehr) gilt die Regel nicht exakt. Die Ursache mag ein Salzeffekt sein oder dadurch erklärbar, daß bei hohen KBr-Konzentrationen eine $\text{S}_{\text{E}2}$ - und $\text{S}_{\text{E}1}$ -Reaktion nebeneinander ablaufen können.

Elektrophile Substitutionen bei quecksilberorganischen Verbindungen

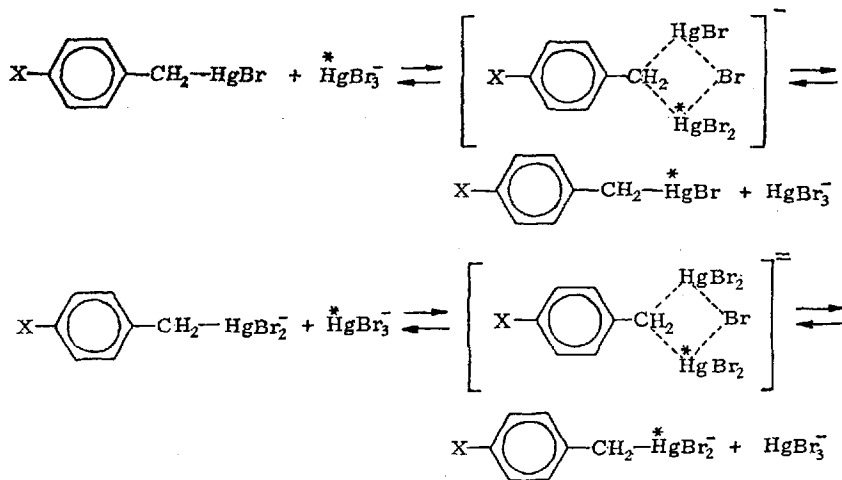
zweite Komplex sich schwieriger, das heißt erst bei höheren KBr-Konzentrationen, bilden wird.

Es ist also offenbar unumgänglich, den Verlauf zweier parallel verlaufender Reaktionen kennenzulernen:

Tabelle 3

[KBr] Mol · l ⁻¹	[HgBr ₂] Mol · l ⁻¹	[XC ₆ H ₄ CH ₂ HgBr] Mol · l ⁻¹	X	Cl	F
0,00	0,06	0,06	τ _{1/2} , Min.	1140	1140
0,09	0,06	0,06	τ _{1/2} , Min.	24	35
0,12	0,06	0,06	τ _{1/2} , Min.	10	18

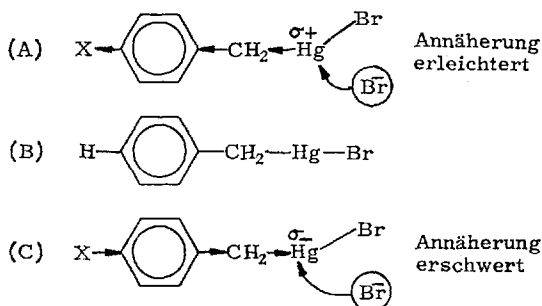
[KBr] Mol · l ⁻¹	[HgBr ₂] Mol · l ⁻¹	[XC ₆ H ₄ CH ₂ HgBr] Mol · l ⁻¹	H	CH ₃	(CH ₃) ₂ CH
0,00	0,06	0,06	1020	780	780
0,09	0,06	0,06	45	45	50
0,12	0,06	0,06	25	25	30



Wenn die di-anionische Katalyse die mono-anionische überwiegt, dann muß die Reaktionsgeschwindigkeit direkt von der Konzentration des Komplexes R-HgBr₂⁻ ablaufen. Offenbar beeinflussen die Substituenten X nicht nur die Bildung, sondern in logischer Folge davon auch die Konzentration des Komplexes im Medium.

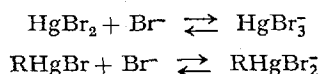
Von diesem Gesichtspunkt aus ist es zu verstehen, warum bei dem durch KBr katalysierten Isotopenaustausch ein entgegengesetzter Einfluß der

Substituenten auftritt, im Vergleich mit der unkatalysierten Reaktion. Es ist leicht, einzusehen, daß elektronegative Substituenten, welche die Elektronendichte aus Quecksilberatom vermindern, die Bildung des Komplexes mit dem Brom-Anion gegenüber dem substituierten Benzylquecksilberbromid erleichtern müssen (vgl. a).

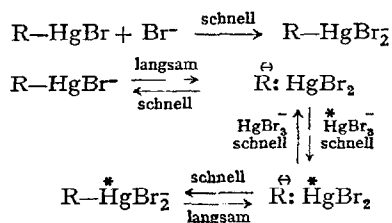


Umgekehrt muß ein elektropositiver Substituent das Entstehen einer kovalenten Bindung zwischen dem Brom-Anion und dem Quecksilber-Atom erschweren⁸.

Im Falle eines Verlaufs des Isotopenaustauschs nach S_E1 in Gegenwart von KBr ist zu erwarten, daß von zwei Möglichkeiten der Komplexbildung



nur die zweite von Einfluß auf die Reaktionsgeschwindigkeit sein wird, und zwar deshalb, weil die Ionisation der C-Hg-Bindung in dem Komplex R-Hg-Br₂ leichter vor sich gehen muß, als im Komplex R-HgBr. Der durch KBr katalysierte S_E1-Reaktionsmechanismus läßt sich auf folgende Weise darstellen:



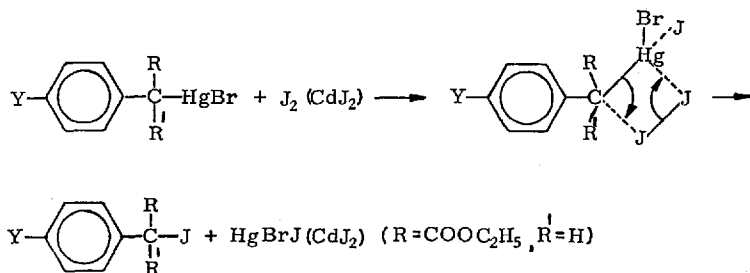
⁸ Es bliebe die Möglichkeit der Teilnahme des Anions HgBr₄²⁻ an der dianionischen Katalyse zu untersuchen. Unsere Versuchsergebnisse über den Einfluß der Substituenten X auf die Reaktionsgeschwindigkeit sprechen für das Anion R-HgBr₂⁻ zum mindesten bei den oben angeführten Benzylquecksilberbromiden.

Den Einfluß des Substituenten Y am Benzol-Ring zeigt Tab. 4 (R_2 , $l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$) in absol. Methanol bei 19°C ⁹.

Tabelle 4

Y	H	CH ₃ O	CH ₃	F	Cl	Br	NO ₂
para	—	8,33	1,93	0,84	0,71	—	sofort
meta	0,75	—	0,83	0,42	—	0,46	—
ortho	—	—	1,75	0,22	0,23	—	—

Der viergliedrige Übergangszustand Typ A erweist sich auch bei der Reaktion von α -Bromquecksilber-arylessigsäureestern mit Jod in Gegenwart von CdJ_2 entscheidend (75). Die Reaktion wurde in Toluol (mit einem Zusatz von 1,5 Vol.-% Methanol untersucht.



Die Werte der Geschwindigkeitskonstanten der Halogen-Demercurierungsreaktionen zweiter Ordnung sind in Tab. 5 aufgeführt und bestätigen den analogen Einfluß von Substituenten (vgl. Tab. 5).

Tabelle 5

Y	p-NO ₂	p-Br	p-J	p-Cl	p-F
$k_2, l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	615 ⁹)	79,3	43,6	33,4	14,1

Y	H	m-CH ₃	p-(CH ₃) ₂ CH	p-(CH ₃) ₃ CH
$k_2, l \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	10,1	7,1	4,5	3,5

Die Halogen-Demercurierungsreaktion wird von Substituenten weniger beeinflusst als die Symmetrierungsreaktion ($\rho = 2,3$).

⁹ Ist $\text{Y} = \text{NO}_2$, so verläuft die Reaktion sehr schnell. Deshalb wurde in diesem Falle die Konstante unter der Voraussetzung berechnet, daß hier die Gleichung von Hammett gilt.

Der S_E2 -Reaktionsmechanismus der Jodierung gehört in diesem Beispiel also in ein Grenzgebiet, das sich an das Gebiet der S_E1 -Reaktionen anschließt. Die Reaktion ist noch einmal ein Beweis dafür, daß eine gewisse Verteilung der Mechanismen der Substitutionsreaktionen auf zwei Grenztypen Bedingung ist.

Die Reaktionen von $\text{Aryl-CH}_2\text{-HgX}$ mit Halogenen in Gegenwart von CdX_2 oder NH_4X sind S_E2 -Reaktionen (43–45, 45a)^{9a}.

Die Reaktionen der Benzylquecksilber-halogenide mit J_2 und Br_2 in Abwesenheit von CdX_2 in unpolaren Lösungsmitteln (beispielsweise in CCl_4) haben einen photochemischen Charakter¹⁰ und verlaufen nach einem Kettenradikalmechanismus (46, 47).

Eine geringe Zugabe von H_2O , ROH oder R_2O zum Reaktionsgemisch (0,25 Volumprozent) verändert jedoch die Umsetzungs-Kinetik der Quecksilber-organischen Verbindungen mit Brom (aber nicht mit Jod) und folglich auch den Mechanismus (49). So hat eine Belichtung keinen Einfluß mehr auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Insgesamt liegt kinetisch eine Reaktion zweiter Ordnung vor (erster Ordnung für jeden Reaktionsteilnehmer). Die Ursache dürfte in der Bildung eines Komplexes von Brom mit den sauerstoff-haltigen Molekülen und nachfolgender Funktion dieses Komplexes als Lieferant nucleophilen Broms an der S_E2 -Reaktion liegen („Innere Katalyse“ bei S_E -Reaktionen, siehe Seite 83).

Die Geschwindigkeitskonstanten einiger Reaktionen in Gegenwart von verschiedenen Zusätzen zeigt Tab. 6.

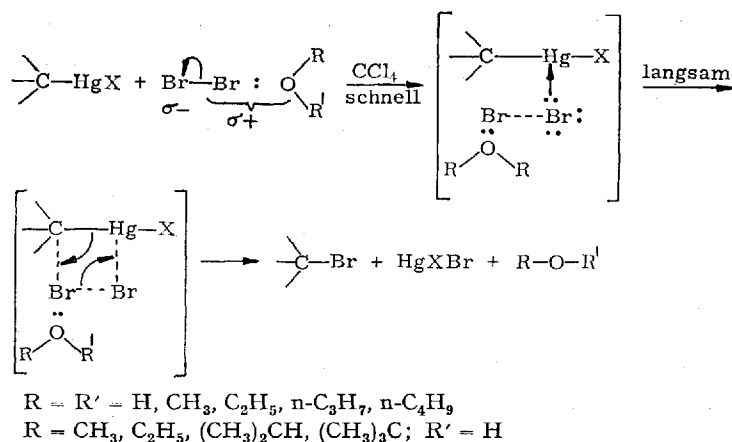
Tabelle 6

Zusatz	H_2O	CH_3OH	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	$t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$
$k_2, \text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	9,46	3,43	2,78	1,46	1,17

Zusatz	$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$	$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$	$(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{O}$
$k_2, \text{l} \cdot \text{Mol}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$	2,44	1,68	0,94	0,87

^{9a} Es ist sehr wahrscheinlich, daß bei S_E2 -Halogen-Demerkurierungsreaktionen eine nucleophile Koordination des Halogen-Atoms mit dem Quecksilber („Innere Katalyse“) im vorkinetischen Stadium vorangeht (s. S. 83–86).

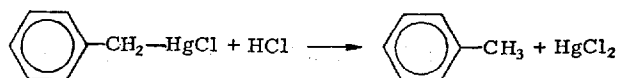
¹⁰ Kinetik, Stereochemie und Mechanismus der homolytischen Substitution des an ein gesättigtes Kohlenstoff-Atom gebundenen Quecksilber-Atoms wurden an der Reaktion von $\text{CH}_3\text{-CH(HgBr)-CH}_2\text{-CH}_3$ mit Br_2 in Tetra-chlorkohlenstoff untersucht (48).



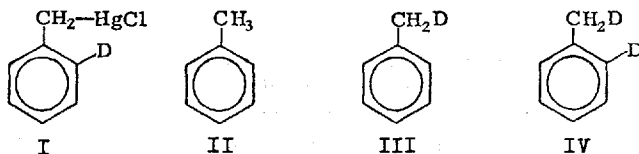
Aus ihr ist zu ersehen, daß der Einfluß sauerstoffhaltiger Verbindungen auf die Reaktionsgeschwindigkeit mit dem „koordinativen Haftvermögen“ dieser Verbindungen und deren Fähigkeit zur Elektronenabgabe in Vergleich gesetzt werden kann.

Protonen-Demercurierung

Einige Besonderheiten dieser Reaktion haben wir an Benzylquecksilber-Verbindungen studiert. Es ließ sich zeigen (50), daß die Reaktion von Benzylquecksilberchlorid (BQCh) mit HCl in Alkohol und Dioxan



nach dem $\text{S}_{\text{E}}2$ -Mechanismus abläuft. Beim Studium der Reaktion (unter Verwendung von DCl in Dioxan) konnten wir mit J. G. Bundel (50a) zeigen, daß im Verlauf der Umsetzung die Verbindungen I, II, III und IV auftreten ¹¹.

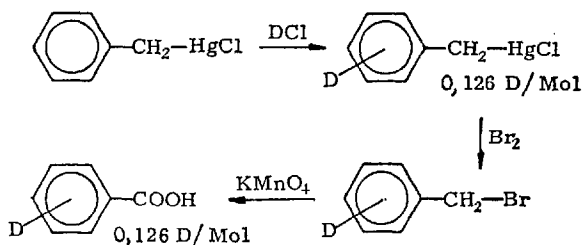


¹¹ Spezielle Untersuchungen bewiesen, daß das entstehende Toluol unter den Reaktionsbedingungen keinen Isotopenaustausch mit dem DCl eingeht.

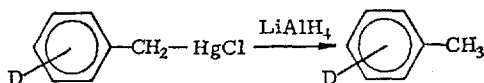
Nach Beendigung der Reaktion verbleiben selbstverständlich nur die Verbindungen II, III und IV.

Somit folgt vor allem, daß das Benzylquecksilberchlorid eine Isotopenaustauschreaktion mit dem DCl eingeht. Dies ist offensichtlich der erste Fall eines Deuterium-Austausches in der Reihe der metallorganischen Verbindungen von Nichtübergangsmetallen.

Die Stellung des Deuteriums im BQCh ließ sich auf folgende Weise zeigen:



Zur Ortsbestimmung des Deuteriums im Kern des BQCh haben wir mit LiAlH_4 in Toluol reduziert:

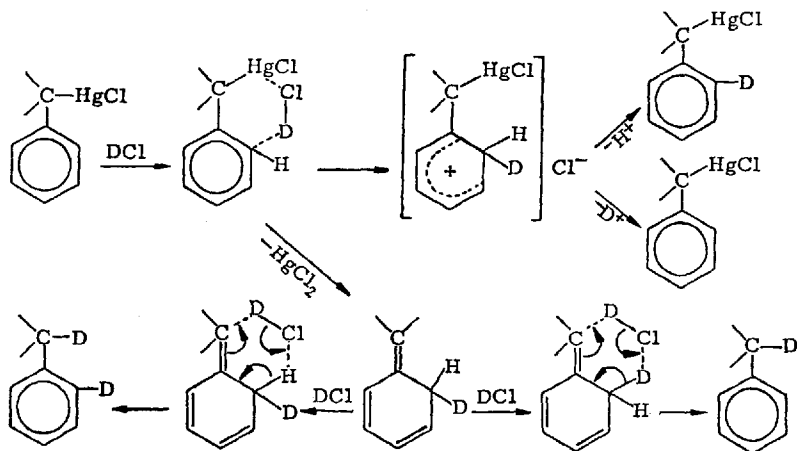


Die Infrarotspektroskopie bewies, daß das Deuterium sich praktisch nur in der Ortho-Stellung befindet ($k_o : k_p = 25 : 1$). In Tab. 7 finden sich die Massenspektren der Toluole, die in verschiedenen Stadien der Umsetzung des BQCh entstanden sind.

Tabelle 7. Massenspektrum des Toluols

Umsatz BQCh [%]	d_2	d_1	d_0
25	36,4	51,2	12,4
50	36,2	50,2	13,5
70	37,9	48,0	14,0

Insgesamt kann bei kritischer Betrachtung aller Resultate als Mechanismus der recht komplizierten Reaktion des BQCh mit DCl mit befriedigender Sicherheit folgendes Schema gegeben werden:

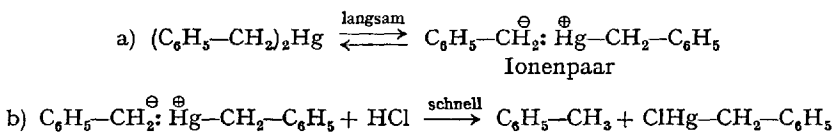


Im Hinblick auf die hohe Empfindlichkeit der $\text{C}-\text{Hg}$ -Bindung im Dibenzyl-quecksilber-Molekül (DBQ) hofften wir hier ein erstes Beispiel einer $\text{S}_{\text{E}}1$ -Reaktion am gesättigten Kohlenstoffatom bei der Protolyse metallorganischer Verbindungen zu finden.



Es zeigte sich in der Tat, daß die Reaktion in Dimethylsulfoxid kinetisch nach erster Ordnung verläuft, wobei bei einem Ersatz des HCl durch DCl der isotopenkinetische Effekt ausbleibt (57). Dies ist ein Beweis dafür, daß die Reaktion insgesamt in erster Ordnung in bezug auf das Dibenzyl-quecksilber, in nullter Ordnung in bezug auf die Säure abläuft.

Der Reaktionsmechanismus läßt sich durch ein Schema wiedergeben:



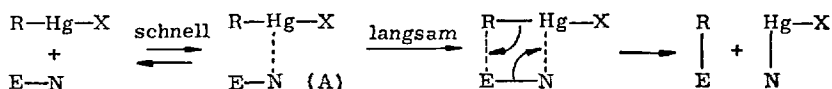
Ferner ist bemerkenswert, daß diese Reaktion auch in anderen Lösungsmitteln nach dem $\text{S}_{\text{E}}1$ -Mechanismus verläuft, so in Dimethylformamid, in Acetonitril mit 5 % Wassergehalt, in Tetrahydrofuran und in Butanol. Wahrscheinlich ist die Ursache dafür, wie bereits gesagt, die hohe Labilität der $\text{C}-\text{Hg}$ -Bindung, doch auch die Bildung eines hinreichend beständigen Ionenpaares bei der $\text{S}_{\text{E}}1$ -Reaktion dürfte wichtig sein.

In einer anderen Arbeit (57) haben wir den Einfluß von Wasser-Zugaben auf die Geschwindigkeit der $\text{S}_{\text{E}}1$ -Protolyse-Reaktion untersucht.

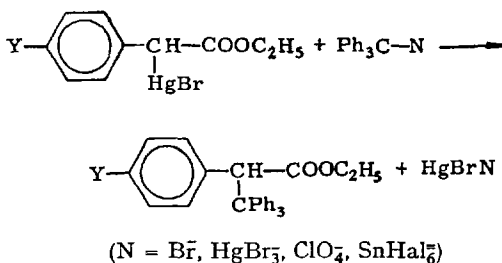
„Innere Katalyse“ bei S_E -Reaktionen

Bei allen S_E -Reaktionen unsymmetrischer quecksilber-organischer Verbindungen ist bei der Einwirkung nucleophiler Katalysatoren eine Reaktionsbeschleunigung festzustellen. Auf die nucleophile Katalyse, die man als „äußere“ Katalyse definieren kann, haben wir schon früher hingewiesen (Katalyse des Isotopenaustauschs an quecksilber-organischen Verbindungen durch Basen, anionische Katalyse usw.).

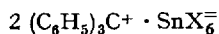
In vielen Fällen ist die katalytische Wirkung mit dem zwischenzeitlichen Zustandekommen eines Komplexes aus $RHgX$ und $E-N$ ¹² (vom Typ A) im vorkinetischen Reaktionsstadium verknüpft. Erst nach Ausbildung der Zwischenverbindung setzt langsam die Reaktion, die Bildung einer neuen Bindung $R-E$, ein:



Die Bildung des einleitend beschriebenen Komplexes (A) ist wiederum das wichtigste Stadium der Reaktion. Beispiele zeigten, daß die S_E -Reaktion nicht abläuft, wenn sich der Komplex (A) nicht bilden kann. So haben wir in einer Arbeit mit *I. P. Belezkaja* und Mitarbeitern den Reaktionsmechanismus der Triphenylmethylierung der α -Bromquecksilber-arylessigsäureäthylester in Dichloräthan untersucht (59):



Wenn $N = \text{ClO}_4^-$ ist, so tritt die Reaktion nicht ein, weil dann die Bildung eines Komplexes (A) nicht möglich ist. Die Reaktion bleibt auch aus im Falle der stark ionisierten Verbindung

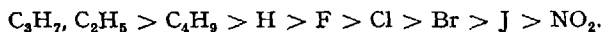


Die Verwendung der schwächeren *Lewis*-Säure Quecksilberbromid gestattet schon die Alkylierungsreaktion (vermittels des Komplexes

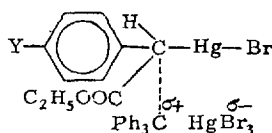
¹² E = elektrophiler, N = nucleophiler Teil des Moleküls

$(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^{\delta+} \cdots \text{HgBr}_3^{\delta-}$), wenngleich sie langsamer vor sich geht, als beim einfachen $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}-\text{Br}$. In letzterem Falle ließ sich spektrophotometrisch nachweisen, daß die Reaktion über die Zwischenstufe $\text{RHgBr} \cdot (\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr}$ verläuft.

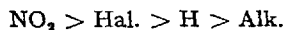
Die Bedeutung der Strukturen des Übergangszustandes zeigt auch der verschiedenartige Einfluß von Substituenten in p-Stellung des Benzolrings der quecksilber-organischen Verbindung. So wird die Reaktion des gesamten quecksilber-substituierten Esters mit $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{CBr} \cdot \text{HgBr}_2$ durch elektronenabgebende Substituenten beschleunigt und ebenso elektronenaufnehmende gebremst:



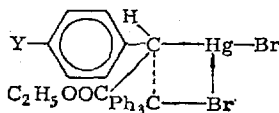
Hier zeigt sich offensichtlich die Bedeutung des elektrophilen Angriffs auf das Kohlenstoffatom.



Im Falle der Umsetzung quecksilber-organischer Verbindungen mit Tritylbromid selbst ist aber der Einfluß der Substituenten Y umgekehrt:



Die Umkehrung der Wirkung der Substituenten ist offensichtlich bedingt durch den Einfluß der Festigkeit der sich bildenden Bindung zwischen dem Brom und dem Quecksilber-Atom auf die Reaktionsgeschwindigkeit. In diesem Falle ist es möglich, daß auf Grund eines bestimmten Faktors die Lösung der alten C-Hg-Bindung, nicht aber die Bildung einer neuen C-Bindung entscheidend wird, das heißt, daß der Reaktionsmechanismus sich dem $\text{S}_{\text{E}}1$ -Typ nähert:

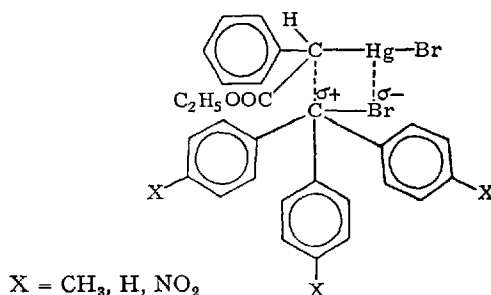


Daß die Reaktion beim Einsatz voll-ionisierter Verbindungen (zum Beispiel $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{C}^+ \cdot \text{CClO}_4^-$), nicht eintritt, zeigt, daß man bei beliebigen Alkylierungsreaktionen des untersuchten Typs das Auftreten der völlig offenen (nicht ringförmigen) Struktur des Übergangszustandes kaum

Elektrophile Substitutionen bei quecksilberorganischen Verbindungen

erwarten kann. In gewissem Ausmaß, wenn auch in kleinerem als im Falle der Vierring-Struktur (die Reaktion mit $\text{Ph}_3\text{C}-\text{Br}$), muß eine Koordination von HgBr_2 mit dem Quecksilber-Atom stattfinden.

Daß bei der Reaktion sowohl der elektrophile Angriff auf das Kohlenstoffatom als auch die nucleophile Koordination mit dem Quecksilber-Atom wichtig sind, wird auch durch den Einfluß der Substituenten X im Molekül des elektrophilen Reaktionsteilnehmers demonstriert:

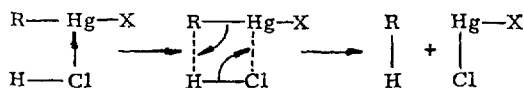


So vermindert sich die Geschwindigkeit der Alkylierungsreaktion beim Übergang von Tritylbromid zu Tritolylbrommethan, d.h. bei der Verminderung der effektiven positiven Ladung des Kohlenstoffatoms. Jedoch auch eine Verminderung der effektiven negativen Ladung am Brom-Atom des Triarylbrodmethans hemmt die Reaktionen. Es hat sich gezeigt, daß Tri-p-nitrophenylbrommethan, in dem die C-Br-Bindung kovalenter ist als im Tritylbromid, einen quecksilber-substituierten Ester überhaupt nicht alkyliert. Beim Tritylbromid findet man also ein Zusammentreffen der Bedingungen und deshalb die guten Alkylierungseigenschaften dieser Substanz.

Analoges läßt sich bei der Protolyse quecksilber-organischer Verbindungen zeigen.

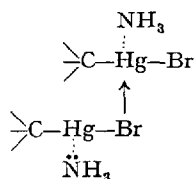
Von uns (50) und von Dessy (52) ist gefunden worden, daß sich die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Protolyse quecksilber-organischer Verbindungen mit HCl mit der Erhöhung des Wassergehalts im Lösungsmittel vermindert. Diese Erscheinung steht im Zusammenhang damit, daß bei einem kleinen Wassergehalt mit dessen Anwachsen eine Erhöhung der Solvation der HCl und damit der Inaktivierung auftritt, bei noch höherem aber eine Ionisierung des HCl stattfindet, die ebenfalls die Reaktion bremst. Parallel mit anderen Säuren, die zur Koordination mit Hg nicht befähigt sind (beispielsweise HClO_4), bestätigt diese Anschauung die Annahme, daß nicht das solvatierte Proton die Reaktion eingeht, sondern die molekulare Form des HCl und vor allem dessen Ionenpaar. Dabei ist es möglich, daß die nucleophile Koordination des Chlors mit

dem Quecksilber im vorkinetischen Stadium vor sich geht, aber dann von dem elektrophilen Angriff des Wasserstoffs auf den Kohlenstoff begleitet wird.

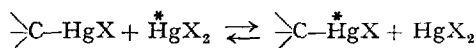


Offenbar ist das Reaktionsprodukt die Folge einer geschlossenen Struktur des Übergangszustandes. Möglicherweise erweist sich dieser Übergangszustand auch als ein entscheidender Faktor für die strenge Einhaltung der stereochemischen Konfiguration bei den $\text{S}_{\text{E}}2$ -Reaktionen.

Wir erinnern auch daran, daß es bei der bereits früher untersuchten Symmetrierungsreaktion der quecksilber-organischen Verbindungen möglich erscheint, daß der Bildung des viergliedrigen cyclischen Übergangszustandes ebenfalls eine nucleophile Koordination des Brom-Atoms mit dem Quecksilber im vorkinetischen Stadium vorangeht:

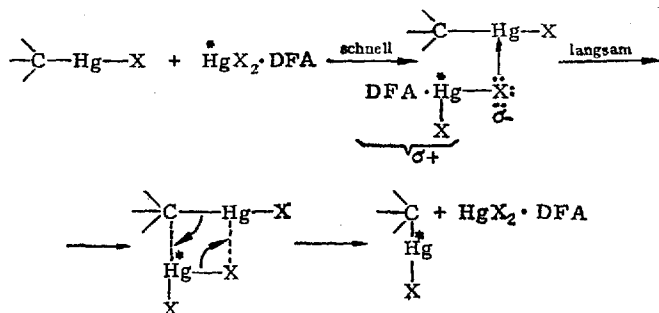


Bekanntlich werden Isotopenaustausch-Reaktionen wie



von Basen (Pyridin, Dimethylformamid usw.) beschleunigt.

Man darf annehmen, daß der Einfluß der Basen auch bei der nucleophilen Koordination des Halogen-Atoms mit dem Quecksilber der metallorganischen Verbindung im vorkinetischen Stadium wirksam ist:

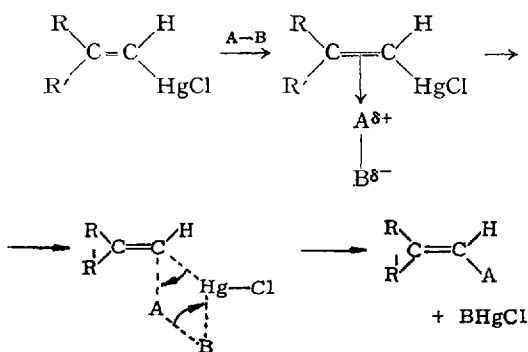


Reaktionsfähigkeit quecksilber-organischer Verbindungen der Olefin- und der aromatischen Reihe

Wie bekannt, unterscheiden sich im allgemeinen Fall die Mechanismen der Substitutionsreaktionen am gesättigten, am olefinischen und am aromatischen Kohlenstoffatom wesentlich.

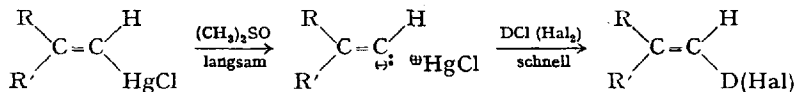
Man darf aber bei den quecksilber-organischen Verbindungen keineswegs den bekannten Verlauf bei S_E -Reaktionen außer acht lassen, der durch die höchst charakteristische Substitutionsgruppe HgX und manchmal auch HgR bedingt ist.

S_E2 -Reaktionen quecksilber-organischer Verbindungen der Äthylen- und der aromatischen Reihe verlaufen in wenig polaren Lösungsmitteln offenbar auch über den cyclischen viergliedrigen Übergangszustand (53–58). So beobachtet man bei den S_E2 -Reaktionen der cis- und trans- β -Chlorvinyl-quecksilberchloride und der cis- und trans-Isomeren der Styryl-quecksilberhalogenide die Erhaltung der Konfiguration (53–55, 58). Der Mechanismus läßt sich durch folgendes Schema darstellen:



- I) $\text{R} = \text{Cl}$, $\text{R}' = \text{H}$; II) $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Cl}$; III) $\text{R} = \text{Ph}$, $\text{R}' = \text{H}$;
 IV) $\text{R} = \text{H}$, $\text{R}' = \text{Ph}$

Es ist interessant, daß bei S_E1 -Reaktionen am olefinischen Kohlenstoff-Atom ebenfalls die geometrische Konfiguration erhalten bleibt (54, 55):



Auch der Mechanismus der Protolyse und der Halogen-Demerkurierung von quecksilber-organischen Verbindungen der aromatischen Reihe besitzt mehrere Merkmale (56, 57), wie sie bei den entsprechenden Reaktionen in der Paraffin-Reihe beobachtet worden sind.

Literatur

1. *Reutov, O. A., u. I. P. Belezkaja*: Dokl. Akad. Nauk SSSR 131, 853 (1960).
- 1a. —, u. *G. A. Artamkina*: Z. physik. Chemie (russ.) 36, 2582 (1962).
2. — Rec. chem. Progr. 22, 1 (1961).
3. — Fortschritte der anorganischen und element-organischen Chemie (russ.). Izdatelstwo inostrannoj literatury, Moskva 1963, S. 7. — *O. A. Reutov*: Theoretische Grundlagen der organischen Chemie (russ.). Universitäts-Verlag, Moskau 1964, S. 181.
4. *Nesmejanov, A. N., O. A. Reutov u. S. S. Poddubnaja*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 88, 479 (1953); Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem. 1953, 880; *A. N. Nesmejanov, O. A. Reutov, Yang-Ch'ei Wu u. Ching-Chu Lu*: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem. 1958, 1328.
5. *Reutov, O. A., T. N. Karpov, E. V. Uglova u. V. A. Maljanov*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 134, 360 (1960); Tetrahedron Letters 19, 6 (1960).
6. *Charman, H. B., E. D. Hughes u. C. K. Ingold*: J. chem. Soc. 1959, 2530.
7. *Reutov, O. A., T. A. Smolina u. V. A. Kaljavin*: Dokl. Akad. Nauk SSSR 139, 389 (1961).
8. —, *V. I. Sokolov u. I. P. Belezkaja*: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem. 1961, 1561.
9. — — — Izv. Akad. Nauk SSSR, Abtl. Chem. 1961, 1213.
- 9a. — — —, u. *Ju. S. Rjabokobylko*: Izv. Akad. Nauk SSSR, Abtlg. Chem. 1963, 965.
10. *Belezkaja, I. P*: Untersuchung der elektrophilen und homolytischen Substitution an quecksilber-organischen Verbindungen. Dissertation Moskva, 1963.
11. *Reutov, O. A.*: Vestnik Akad. Nauk. SSSR, Nr. 5, 60 (1964).
12. —, *I. P. Belezkaja u. G. A. Artamkina*: Z. allg. Chem. (russ.) 34, 2917 (1964).
13. *Jensen, F. R., u. B. Rickborn*: J. Amer. chem. Soc. 86, 3784 (1964).
14. *Reutov, O. A.*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 909 (1965).
15. *Artamkina, G. A., I. P. Belezkaja u. O. A. Reutov*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 153, 588 (1963).
16. *Belezkaja, I. P., G. A. Artamkina u. O. A. Reutov*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 149, 90 (1963); Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem. 1963, 765.
17. —, *A. E. Mischkin u. O. A. Reutov*: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem. 1965, 240.
18. *Reutov, O. A.*: Z. Mendeleejev Ges. UdSSR 7, 290 (1962).
19. *Belezkaja, I. P., L. V. Ermanson u. O. A. Reutov*: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem. 1965, 231.
20. *Dessy, R. E., Y. K. Lee u. Jin. Yoring Kim*: J. Amer. chem. Soc. 83, 1163 (1961).
21. *Ingold, C. K. et al.*: J. chem. Soc. 1959, 2523; 1959, 2530; 1961, 1124; 1961, 1133.
22. *Nesmejanov, N. A., u. O. A. Reutov*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 144, 126 (1963); Tetrahedron 20, 2803 (1964).
23. *Reutov, O. A., I. P. Belezkaja u. L. P. Filippenko*: Ber. Hochschule, Chemie u. chem. Technol. Nr. 4, 754 (1958).

24. *Jensen, F., u. J. Miller*: J. Amer. chem. Soc. 86, 4755 (1964).
25. *Belezkaja, I. P., G. A. Artamkina u. O. A. Reutov*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 166, Nr. 6, 1347 (1966).
26. *Karpov, T. P., V. A. Maljanov, E. V. Uglova u. O. A. Reutov*: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem. 1964, 1580.
27. *Charman, H. B., E. D. Hughes, C. K. Ingold u. F. G. Thorpe*: J. chem. Soc. 1961, 1121.
- 27a. ——— J. chem. Soc. 1959, 2530.
- 27b. *Matteson, D., u. J. Waldbillig*: J. Amer. chem. Soc. 86, 3778, 3781 (1964).
- 27b'. *Winstein, S.*: Tetrahedron Letters 46, 3393 (1964).
28. *Reutov, O. A., Bronislav Praisner, I. P. Belezkaja u. V. I. Sokolov*: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem. 1963, 970.
29. *Hughes, E. D., C. K. Ingold u. R. Roberts*: J. chem. Soc. 1964, 3900.
30. *Reutov, O. A., V. I. Sokolov u. I. P. Belezkaja*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 136, 631 (1961).
31. ——— Dokl. Akad. Nauk. SSSR; Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem. 1961, 1427.
32. *Ingold, C. K.*: Vorlesung vom 13. April 1964 aus dem Zyklus „Grenzgebiete der Chemie“, „Elektrophile aliphatische Substitution“, gehalten an der Staatl. Universität Wayne (USA). Rec. Chem. Progr. 25, Nr. 3, 156 (1964); Helv. chim. Acta 74, 1200 (1964).
33. *Kaljavin, V. A., T. A. Smolina u. O. A. Reutov*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 155, 596 (1964).
34. ——— Dokl. Akad. Nauk. SSSR 139, 389 (1961); Z. physik. Chem. (russ.) 36, 119 (1962).
35. ——— Dokl. Akad. Nauk. SSSR 156, 95 (1964).
36. *Hart, C. R. u. C. K. Ingold*: J. chem. Soc. 1964, 4372.
37. *Charman, H. B., E. D. Hughes, C. K. Ingold u. H. C. Volger*: J. chem. Soc. 1961, 1142.
38. *Kaljavin, V. A., T. A. Smolina u. O. A. Reutov*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 157, 919 (1964).
39. *Belezkaja, I. P., O. A. Reutov u. T. P. Gurjanova*: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem. 1961, 1589, 1997.
40. — Abhandlungen für Chem. u. chem. Technol. (Gorkij) 2 (8), 289 (1963).
41. *Winstein, S., u. T. G. Traylor*: J. Amer. chem. Soc. 78, 2597 (1956).
42. *Belezkaja, I. P., T. P. Fetisova u. O. A. Reutov*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 155, 1095 (1964).
43. —, *O. A. Reutov u. T. P. Gurjanova*: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtl. Chem. 1961, 1589.
44. ——— Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem. 1961, 1997.
45. —, *T. A. Asisjan u. O. A. Reutov*: Izv. Akad. Nauk. SSSR Abtlg. Chem. 1962, 424.
- 45a. —, *T. P. Fetisova u. O. A. Reutov*: Dokl. Akad. Nauk. SSSR 166, 661 (1966).
46. —, *O. A. Reutov u. T. P. Gurjanova*: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem. 1961, 2178.
47. —, *u. T. A. Asisjan*: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem. 1962, 223.
48. *Reutov, O. A., E. V. Uglova, I. P. Belezkaja u. T. B. Svetlanova*: Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem. 1964, 1383.

49. *Belezkaja, I. P., T. A. Asisjan u. O. A. Reutov*: *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem.* 1963, 1332.
50. *Reutov, O. A., I. P. Belezkaja u. M. J. Aleinikova*: *Z. physik. Chem. (russ.)* 36, 489 (1962).
- 50a. *Bundel, Ju. G., N. D. Antonova u. O. A. Reutov*: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 166, 1103 (1966).
51. *Belezkaja, I. P., L. A. Fedorov u. O. A. Reutov*: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 163, 1381 (1965).
52. *Dessy, R., u. F. Paulie*: *J. Chem. Education* 40, 185 (1963).
53. *Belezkaja, I. P., V. N. Karpov u. O. A. Reutov*: *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem.* 1967, 2129.
54. — — — *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 161, 586 (1964).
55. — — — *V. A. Moskalenko u. O. A. Reutov*: *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* 162, 86 (1965).
56. — — — *A. E. Myschkin u. O. A. Reutov*: *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem.* 1965, 240.
57. — — — *A. V. Ermanson u. O. A. Reutov*: *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem.* 1965, 231.
58. — — — *O. A. Reutov u. V. I. Karpov*: *Izv. Akad. Nauk. SSSR, Abtlg. Chem.* 1961, 1962.
59. — — — *O. A. Maximenko u. O. A. Reutov*: *Ber. Akad. Wiss. UdSSR* 168, 333 (1966).

(Eingegangen am 21. April 1966)

Im Steinkohlenteer nachgewiesene organische Verbindungen

Dr. K. F. Lang und Dr. I. Eigen

Rütgerswerke und Teerverwertung AG, Frankfurt am Main

Im Verlaufe der vergangenen 50 Jahre wurde mehrfach über die Fortschritte bei der Erforschung des Steinkohlenteers zusammenfassend berichtet¹⁻⁸. Zusammenstellungen in Form einer Tabelle haben sich dabei bewährt. Sie waren stets zugleich auch wertvolle Arbeitsunterlagen für die interessierten Fachgenossen.

Der neueste Bericht über dieses Arbeitsgebiet⁹ gab die Veranlassung, eine auf den heutigen Stand gebrachte Tabelle der Inhaltsstoffe des Steinkohlenteers (Hochtemperaturteer) herauszugeben. Damit bietet sich auch die Gelegenheit zur Korrektur der inzwischen überholten Konstanten und der Literaturangaben.

Die Angaben über Siedepunkte und Schmelzpunkte, soweit sie von den Entdeckern stammen und in der angeführten Literatur nachgelesen werden können, sind nur insofern in die Tabelle übernommen worden, als sie heute noch Gültigkeit haben. Die meisten Werte jedoch sind von uns auf Grund späterer Veröffentlichungen verschiedener Autoren sowie Nachprüfungen in den Laboratorien der Rütgerswerke und Teerverwertung Aktiengesellschaft als die heute am zuverlässigsten geltenden Werte in die Liste übernommen worden. Die Aufführung dieser zusätzlichen Literatur mußte aus Platzmangel unterbleiben. – Die Siedepunkte gelten, wenn nicht anders angegeben, bei 760 mm.

¹ *Lunge, G., u. H. Köhler*: Die Industrie des Steinkohlenteers und des Ammoniaks. Braunschweig: Vieweg & Sohn 1912.

² *Karrer, P.*: Lehrbuch der organischen Chemie. Stuttgart: Thieme 1937.

³ *Trefny, F.*: Oel u. Kohle 38, 766 (1942).

⁴ *Rhodes, E. O.*: Chemical Nature of Coal Tar, Kap. 31. In: Chemistry of Coal Utilization, S. 1287. Von *H. H. Lowry*. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1945.

⁵ The Coal Tar Research Association: The Coal Tar Data Book (1953).

⁶ *Kruber, O., A. Raeithel u. G. Grigoleit*: Erdöl u. Kohle 8, 637 (1955).

⁷ *Anderson, H. C., u. W. R. K. Wu*: Bureau of Mines, Bulletin 606 (1963).

⁸ The Coal Tar Research Association: The Coal Tar Data Book (1965).

⁹ *Lang, K. F.*: Neue Verbindungen aus Steinkohlenteer. Fortschr. der chem. Forsch. 7/1, 172–195 (1966).

Zur Vermeidung von Mißverständnissen durch die verschiedenen Nomenklaturen hat sich die Aufzeichnung der Konstitutionsformeln als nützlich erwiesen. Um in der Tabelle dafür Raum zu schaffen, werden die Entdecker und die Originalliteratur in einer anschließenden Liste zusammengefaßt.

Die Abkürzungen der Zeitschriften erfolgte nach den Regeln des chemischen Zentralblattes. – Die mit * gekennzeichneten Stoffe wurden nicht einwandfrei nachgewiesen.

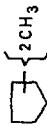
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
Propadien* Allen*	C_3H_4 $CH_2=C=CH_2$	-34,5	-136,190	(87)
Propin* Methylacetylen* Allylen*	C_3H_4 $H_3C-C\equiv CH$	-23,22	-102,7	(81)
Buten-(1) α -Butylen	C_4H_6 $CH_3-CH_2-CH=CH_2$	-6,25	-185,35	(2)
Butadien-(1,3)*	C_4H_6 $CH_2=CH-CH=CH_2$	-4,413	-108,915	(87)
Butan*	C_4H_{10} $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$	-0,50	-138,35	(189)
Buten-(2)*	C_4H_8 $CH_3-CH=CH-CH_3$	trans: 0,88 cis: 3,72	-105,55 -138,910	(189)
Methanthiol* Methylmercaptan*	CH_4S CH_3-SH	5,96	-123,00	(217)
Butin-(1)* Äthylacetylen*	C_4H_6 $HC\equiv C-CH_2-CH_3$	8,07	-125,72	(82)

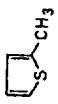
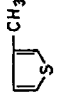
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
Butadien-(1,2)* Methylallen*	$\text{CH}_3-\text{CH}=\text{C}=\text{CH}_2$ C_4H_6	10,85	-136,190	(81)
Athanal* Acetaldehyd*	CH_3-CHO $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	20,2	-123,5	(189)
2-Methyl-butin-(3)* Isopropylacetylen*	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{C}\equiv\text{CH}$ C_5H_8	26,35	-89,7	(82)
Butin-(2)* Dimethylacetylen*	$\text{CH}_3-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_3$ C_4H_6	26,99	-32,260	(83)
Penten-(1)* Amylen*	$\text{CH}_2=\text{CH}-[\text{CH}_2]_2-\text{CH}_3$ C_5H_{10}	29,968	-165,22	(83)
2-Methyl-butadien-(1,3)* Isopren*	$\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}=\text{CH}_2$ C_5H_8	34,067	-145,95	(87)
Athanthiol Äthylmercaptan	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SH}$ $\text{C}_2\text{H}_6\text{S}$	35,00	-147,90	(217, 146)
Pentan	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$ C_5H_{12}	36,074	-129,721	(192)

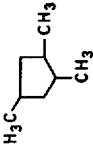
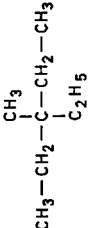
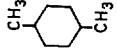
Penten-(2)* 1-Methyl-2-äthyl-äthylen*	C_5H_{10}	$CH_3-CH=CH-CH_2-CH_3$	trans: 36,353 cis: 36,942	-140,244 -151,370	(189)
Dimethylsulfid*	C_2H_6S	$(CH_3)_2S$	37,34	-98,27	(217)
2,2-Dimethyl-butin-(3)* tert.-Butylacetylen*	C_6H_{10}	$CH_3-\overset{\overset{CH_3}{ }}{C}-C\equiv CH$ $\quad\quad\quad $ $\quad\quad\quad CH_3$	37,75	-81,2	(82)
2-Methyl-butadien-(2,3) α,α -Dimethyl-allen	C_5H_8	$CH_2=C=C(CH_3)-CH_3$	40,851	-113,625	(87)
Cyclopentadien	C_5H_6		41	-85	(186 vgl. 104)
Pentin-(1)* Propylacetylen*	C_5H_8	$C_3H_7-C\equiv CH$	40,18	-105,7	(82)
Pentadien-(1,3)* „1-Methyl-butadien“* Piperylen*	C_5H_8	$CH_2=CH-CH=CH-CH_3$	cis: 44,068 trans: 42,032	-140,82 -87,47	(81)
Cyclopenten*	C_5H_8		44,242	-135,072	(189)
Schwefelkohlenstoff	CS_2	cS_2	46,262	-111,9	(83)
Cyclopentan*	C_5H_{10}		49,26	-93,89	(189)

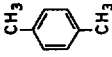
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
Propanon * Aceton *	$\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ $\text{CH}_3 - \text{CO} - \text{CH}_3$	56,20	-95	(199)
Pentin-(2) * Methyläthylacetylen *	C_6H_8 $\text{CH}_3 - \text{C} \equiv \text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$	56,07	-109,3	(82)
Methyl-isocyanid Methylcarbylamin	$\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ $\text{CH}_3 - \text{N} = \text{C}$	59,6	-45	(172)
2-Methyl-pentan Isohexan	C_6H_{14} $\text{CH}_3 - \text{CH}(\text{CH}_3) - [\text{CH}_2]_2 - \text{CH}_3$	60,271	-153,67	(189)
Hexen-(1) *	C_6H_{12} $\text{CH}_3 - [\text{CH}_2]_3 - \text{CH} = \text{CH}_2$	63,485	-139,819	(231)
Hexan n-Hexan	C_6H_{14} $\text{CH}_3 - [\text{CH}_2]_4 - \text{CH}_3$	68,740	-95,348	(192)
2,3-Dimethyl-butadien-(1,3) * Diisopropenyl *	C_6H_{10} $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{CH}_3) - \text{C}(\text{CH}_3) = \text{CH}_2$	68,78	-76,0	(81)
Hexin-(1) * Butylacetylen *	C_6H_{10} $\text{C}_4\text{H}_9 - \text{C} \equiv \text{CH}$	71,33	-131,9	(82)

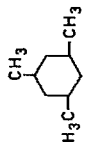
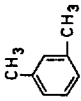
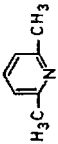
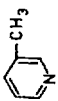
Methylcyclopentan	C_6H_{12}		71,81	-142,47	(189)
Äthanol*					
Äthylalkohol*	C_2H_6O	CH_3-CH_2OH	78,32	-114,1	(158)
Äthylisocyanid*					
Äthylcarbylamin*	C_3H_5N	$CH_3-CH_2-N \equiv C$	79	< -66	(172)
Butanon*					
Methyläthylketon*	C_4H_8O	$CH_3-CH_2-CO-CH_3$	79,59	-86,3	(199)
Benzol	C_6H_6		80,100	5,533	(85)
Cyclohexadien-(1,3) 1,2-Dihydro-benzol	C_6H_8		80,5	-98	(168, 108)
Cyclohexan					
Hexahydrobenzol	C_6H_{12}		80,738	6,554	(10, 189)
Acetonitril*					
Methylcyanid*	C_2H_3N	CH_3-CN	81,6	-43,873	(216)
Hexin-(3)*					
Diäthylacetylen*	C_6H_{10}	$CH_3-CH_2-C \equiv C-CH_2-CH_3$	81,65-81,95	-105,53	(82)

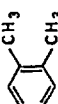
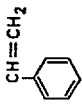
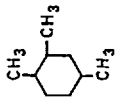
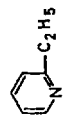
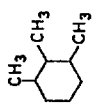
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
Cyclohexen Tetrahydro-benzol	 C_6H_{10}	82,979	-103,512	(168, 708)
Hexin-(2)* Methyl-propyl-acetylen*	$CH_3-C \equiv C-CH_2-CH_2-CH_3$ C_6H_{10}	83,85,742	-88	(82)
Thiophen	 C_4H_4S	84,16	-38,21	(163)
1,1-Dimethyl-cyclopentan*	 C_7H_{14}	87,486	-69,795	(212, 70)
Dimethyl-cyclopentane*	 C_7H_{14}	trans-1,2: 91,869 trans-1,3: 90,773	-117,58 -133,702	(212, 70)
3-Methyl-hexan*	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-CH_2-CH_2-CH_3$ C_7H_{16}	91,850	-	(70)
Diäthylsulfid*	$(C_2H_5)_2S$ $C_4H_{10}S$	92,10	-103,95	(217)
3-Äthyl-pentan* Triäthylmethan*	$(C_2H_5)_3CH$ C_7H_{16}	93,475	-118,604	(70)

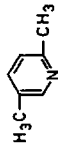
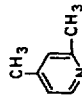
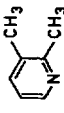
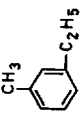
Hepten-(1)	C_7H_{14}	$CH_3-[CH_2]_4-CH=CH_2$	93,643	-119,029	(108)
Heptan n-Heptan	C_7H_{16}	$CH_3-[CH_2]_5-CH_3$	98,427	-90,610	(192)
2,2,4-Trimethyl-pentan* „Isooctan“*	C_8H_{18}	$(CH_3)_3C-CH_2-CH(CH_3)_2$	99,238	-107,38	(10)
Methylcyclohexan Hexahydro-toluol	C_7H_{14}		100,934	-126,6	(206)
Methylbenzol Toluol	C_7H_8		110,625	-94,991	(160, 161)
2-Methyl-thiophen	C_5H_6S		112,56	-63,38	(164, 165)
Pyridin	C_5H_5N		115,256	-41,8	(230)
3-Methyl-thiophen	C_5H_6S		115,43	-68,97	(164, 165, 61)
2-Methyl-heptan	C_8H_{18}	$CH_3-CH(CH_3)-[CH_2]_4-CH_3$	117,647	-109,04	(238)

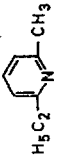
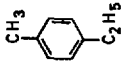
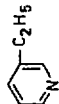
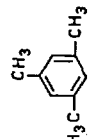
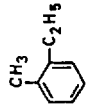
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
Essigsäure*	$C_2H_4O_2$ CH_3-COOH	117,90	16,64	(160, 161)
1-trans-2-cis-Trimethyl-cyclopentan		1-rac-2-cis-4-cis: 118 1-rac-2-cis-4-trans: 116,73	— -132,64	(63, 64)
3-Methyl-3-äthyl-pentan *	C_8H_{18} 	118,259	-90,87	(206)
3-Methyl-heptan	C_8H_{18} $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-[CH_2]_3-CH_3$	118,925	-120,50	(238)
Tetrahydro-thiophen	C_4H_8S 	120,9	-96,16	(42)
1,3-Dimethyl-cyclohexan	C_8H_{16} 	cis: 120,09 (±) trans: 124,45 (+) R-trans: 123,5	-75,58 -90,13 —	(238)
1,4-Dimethyl-cyclohexan	C_8H_{18} 	cis: 124,32 trans: 119,35	-87,44 -36,96	(238)

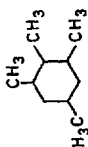
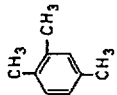
Octan n-Octan	C_8H_{18}	$CH_3 - [CH_2]_6 - CH_3$	125,665	-56,795	(192)
Octane*	C_8H_{18}	—	—	—	(5, 206)
2-Methyl-pyridin α -Picolin	C_6H_7N		129,408	-66,7	(11)
Pyrrol	C_4H_5N		129,8	-23,4	(187, 188)
2-Methyl-tetrahydrothiophen	$C_5H_{10}S$		134	—	(166)
Äthylbenzol Phenyläthan	C_8H_{10}		136,186	-94,975	(174)
2,5-Dimethyl-thiophen	C_6H_8S		136,7	-62,6	(195, 162)
1,4-Dimethyl-benzol p-Xylol	C_8H_{10}		138,351	13,263	(48)

Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
1,3,5-Trimethyl-cyclohexan C_9H_{18}		138,7	—	(238)
1,3-Dimethyl-benzol m-Xylol C_8H_{10}		139,103	-47,872	(48)
Propionsäure $C_3H_6O_2$	CH_3-CH_2-COOH	140,83	-20,7	(132)
4-Methyl-octan C_9H_{20}	$CH_3-[CH_2]_2-CH(CH_3)-[CH_2]_3-CH_3$	142,48	-113,2	(238)
2,6-Dimethyl-pyridin α, α' -Lutidin C_7H_9N		144,045	-6,10	(151, 153, vgl. 159)
3-Methyl-pyridin β -Picolin C_6H_7N		144,143	-18,25	(167)
3-Methyl-octan C_9H_{20}	$CH_3-CH_2-CH(CH_3)-[CH_2]_4-CH_3$	144,18	-107,6	(238)

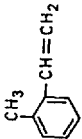
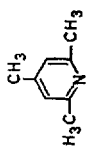
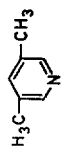
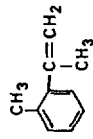
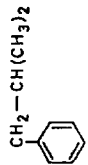
1,2-Dimethyl-benzol o-Xylol	 C_8H_{10}	144,411	-25,18	(88)
Vinyl-benzol Phenyl-äthylen Styrol	 C_8H_8	145,14	-30,628	(19, 20, 23)
4-Methyl-pyridin γ-Picolin	 C_6H_7N	145,356	3,65	(66, 199)
1,2,4-Trimethyl-cyclohexan Hexahydropseudocumol	 C_9H_{18}	unspez.: 145,7-146,3	-86,4	(9)
2-Äthyl-pyridin	 C_7H_9N	148,6	-	(44)
Nonan	$CH_3-[CH_2]_7-CH_3$ C_9H_{20}	150,798	-53,519	(238)
1,2,3-Trimethyl-cyclohexan	 C_9H_{18}	151-151,2	-	(238)

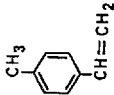
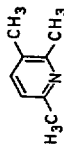
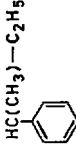
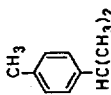
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
Isopropylbenzol 2-Phenyl-propan Cumol	$\text{HC}(\text{CH}_3)_2$  C_9H_{12}	152,392	-96,028	(160, 101)
2,5-Dimethyl-pyridin α, β -Lutidin	 $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	157,008	-15,54	(159, 7)
2,4-Dimethyl-pyridin α, γ -Lutidin	 $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	158,403	-63,96	(159)
Propylbenzol 1-Phenyl-propan	$\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$  C_9H_{12}	159,217	-99,50	(193)
2,3-Dimethyl-pyridin α, β -Lutidin	 $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$	161,157	-15,22	(6)
1-Methyl-3-äthyl-benzol 3-Äthyl-toluol	 C_9H_{12}	161,305	-95,55	(193)

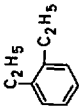
2-Methyl-6-äthylpyridin	$C_8H_{11}N$		161,5	—	(95)
1-Methyl-4-äthyl-benzol 4-Äthyl-toluol	C_9H_{12}		161,989	—62,35	(193)
Butansäure Buttersäure	$C_4H_8O_2$	$CH_3-CH_2-CH_2-COOH$	163,27	—5,2	(227)
3-Äthyl-pyridin	C_7H_9N		162—165,762	—	(41)
4-Äthyl-pyridin	C_7H_9N		164—165	—	(14 vgl. 177)
1,3,5-Trimethyl-benzol Mesitylen	C_9H_{12}		164,716	—44,720	(53)
1-Methyl-2-äthyl-benzol 2-Äthyl-toluol	C_9H_{12}		165,153	—80,833	(193)

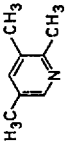
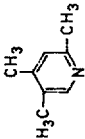
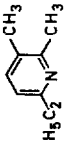
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
X ₃ -Trimethyl-thiophen*	$C_7H_{10}S$ 	2,3,4:- 172,7 2,3,5:- 163-165 ₇₄₆	—	(196)
4-Methyl-nonan	$C_{10}H_{22}$ $CH_3-[CH_2]_2-CH(CH_3)-[CH_2]_4-CH_3$	165,7	-98,5	(238)
3-Methyl-nonan	$C_{10}H_{22}$ $CH_3-CH_2-CH(CH_3)-[CH_2]_5-CH_3$	167,6	-84,7	(238)
1,2,3,5-Tetramethyl-cyclohexan	$C_{10}H_{20}$ 	168-168,6	—	(238)
Thiophenol Phenylmercaptan	C_6H_6S 	169,14	-14,8	(183)
1,2,4-Trimethyl-benzol Pseudocumol	C_9H_{12} 	169,351	-43,80	(18)

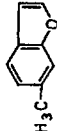
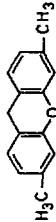
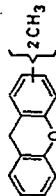
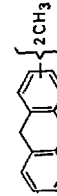
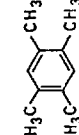
Im Steinkohlenteer nachgewiesene organische Verbindungen

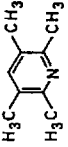
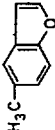
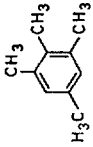
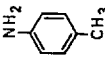
1-Methyl-2-vinyl-benzol		C_9H_{10}	169,81	-68,57	(35)
2-Vinyl-toluol					
2-Methyl-styrol					
3a,4,7,7a-Tetrahydro-4,7-methano-inden Dicyclopentadien		$C_{10}H_{12}$	170,0	33,6	(186 vgl. 104)
2,4,6-Trimethyl-pyridin Collidin		$C_8H_{11}N$	170,3	-44,196	(167)
2,3-Benzo-furan Cumaron		C_8H_6O	171,38	-28,87	(102)
3,5-Dimethyl-pyridin β, β' -Lutidin		C_7H_9N	171,910	-6,50	(8, 7)
1-Methyl-2-isopropenyl-benzol 2-Isopropenyl-toluol		$C_{10}H_{12}$	172-173	-	(35)
Isobutyl-benzol 2-Methyl-1-phenyl-propan		$C_{10}H_{14}$	172,759	-51,48	(35)

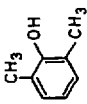
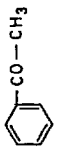
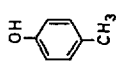
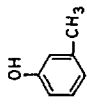
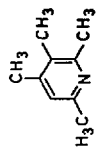
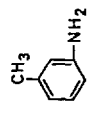
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
1-Methyl-4-vinyl-benzol 4-Vinyl-toluol 4-Methyl-styrol	 C_9H_{10}	172,8	-34,15	(96)
2,3,6-Trimethyl-pyridin	 $C_8H_{11}N$	172,8	-11,5	(47)
sek.-Butyl-benzol 2-Phenyl-butan	 $C_{10}H_{14}$	173,305	-75,470	(35)
Decan n-Decan	$CH_3-[CH_2]_8-CH_3$	174,123	-29,661	(18, 90)
1,2,3-Trimethyl-benzol Hemellitol	 C_9H_{12}	176,084	-25,375	(89)
1-Methyl-4-isopropyl-benzol* 4-Isopropyl-toluol* p-Cymol*	 $C_{10}H_{14}$	177,10	-67,935	(160, 20)

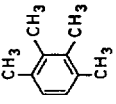
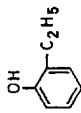
Indan Hydrinden	C_9H_{10}		177,82	-51,400	(104)
3,4-Dimethyl-pyridin	C_7H_9N		179,132	-11,04	(4)
2-Methyl-4-äthyl-pyridin	$C_8H_{11}N$		179,80	—	(220)
Phenol	C_6H_6O		181,839	40,90	(187, 188)
Inden	C_9H_8		182,44	-1,5	(103)
1,2-Diäthyl-benzol	$C_{10}H_{14}$		183,423	-31,24	(35)
Aminobenzol Anilin	C_6H_7N		184,40	-6,02	(187, 188)

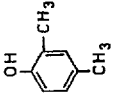
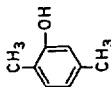
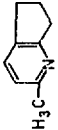
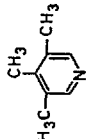
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
Pentansäure Butan-carbonsäure-(1) Valeriansäure	$\text{CH}_3 - [\text{CH}_2]_3 - \text{COOH}$ $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$	185,5	-34	(227)
2,3,5-Trimethyl-pyridin	 $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$	186,8	—	(210)
2,4,5-Trimethyl-pyridin	 $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$	189,8	—	(4)
2,3-Dimethyl-6-äthyl-pyridin	 $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}$	190—190,5 ₇₆₄	—	(94)
Benzonitril	 $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}$	190,6	-12,9	(102)
7-Methylbenzo[b]furan 7-Methyl-cumaron	 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}$	190—191	—	(208)

o-Kresol	C_7H_8O		191,003	30,99	(233, 31, 204)
6-Methylbenzo[b]furan* 6-Methyl-cumaron*	C_9H_8O		192-193	—	(208)
2,3,4-Trimethyl-pyridin	$C_8H_{11}N$		192-193	—	(47)
4-Methylbenzo[b]furan* 4-Methyl-cumaron*	C_9H_8O		194-196	—	(208)
3,6-Dimethyl-xanthen α -Pyrokresol	$C_{13}H_{14}O$		subl.	200-201	(207)
x,x'-Dimethyl-xanthen* β -Pyrokresol*	$C_{15}H_{14}O$		—	~124	(207)
x,x'-Dimethyl-xanthen* γ -Pyrokresol*	$C_{15}H_{14}O$		—	~104	(207)
1,2,4,5-Tetramethyl-benzol Durcol	$C_{10}H_{14}$		196,80	79,24	(198)

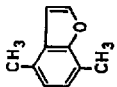
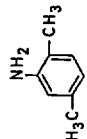
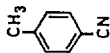
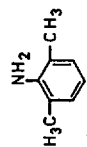
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
2,3,5,6-Tetramethyl-pyridin $C_9H_{13}N$		197–198	81–82	(171)
5-Methylbenzo[b]furan 5-Methyl-cumaron C_9H_8O		197–199	—	(208)
1,2,3,5-Tetramethyl-benzol Isodurool $C_{10}H_{14}$		198,00	–23,685	(199)
6,7-Dihydro-5H-1-pyridin 2,3-Cyclopenteno-pyridin C_8H_9N		199,5	—	(12)
2-Amino-1-methyl-benzol 2-Amino-toluol 2-Methyl-anilin C_7H_9N		200,30	–23,68	(86)
4-Amino-1-methyl-benzol 4-Amino-toluol 4-Methyl-anilin p-Toluidin C_7H_9N		200,55	43,75	(142)

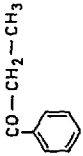
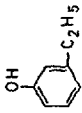
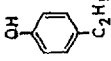
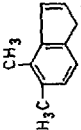
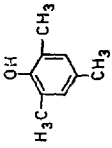
2-Hydroxy-1,3-dimethyl-benzol 2,6-Dimethyl-phenol 1,3,2-Xylenol	 $C_8H_{10}O$	201,030	45,82	(37)
Acetylbenzol Methylphenylketon Acetophenon	 C_8H_8O	201,7	19,7	(222)
p-Kresol	 C_7H_8O	201,940	34,69	(233, 234, 34)
m-Kresol	 C_7H_8O	202,231	12,22	(233, 234, 24)
2,3,4,6-Tetramethyl-pyridin	 $C_9H_{12}N$	203,3	—	(177)
3-Amino-1-methyl-benzol 3-Amino-toluol 3-Methyl-anilin m-Toluidin	 C_7H_9N	203,34	—30,40	(142)

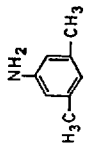
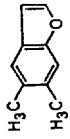
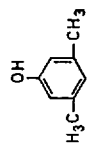
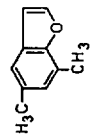
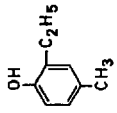
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
4-Methyl-indan 4-Methyl-hydrinden	$C_{10}H_{12}$ 	204,5	—	(110)
1,2,3,4-Tetramethyl-benzol Prehnitol	$C_{10}H_{14}$ 	205,04	—6,25	(138)
o-Toluylsäure-nitril o-Tolunitril	C_8H_7N 	205,2	—13	(138)
2-Hydroxy-1-äthyl-benzol 2-Äthyl-phenol	$C_8H_{10}O$ 	207,5	—18	(170)
1,2,3,4-Tetrahydro-naphthalin Tetralin	$C_{10}H_{12}$ 	207,57	—35,79	(104, 26)
4-Methyl-inden	$C_{10}H_{10}$ 	209	—	(28, 138)

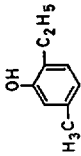
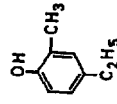
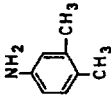
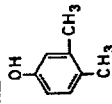
4-Hydroxy-1,3-dimethyl-benzol 2,4-Dimethyl-phenol 1,3,4-Xylenol $C_8H_{10}O$		210,931	24,54	(65)
m-Toluylsäure-nitril m-Tolunitril C_8H_7N		210–212	–23,5 bis –23,0	(55)
2-Hydroxy-1,4-dimethyl-benzol 2,5-Dimethyl-phenol 1,4,2-Xylenol $C_8H_{10}O$		211,132	74,85	(169)
2-Methyl-6,7-dihydro-5H-1-pyridin 6-Methyl-2,3-cyclopenteno-pyridin $C_9H_{11}N$		211,4–211,5 ₇₅₉	31,8	(13)
3,4,5-Trimethyl-pyridin $C_8H_{11}N$		211,9 ₇₆₁	36,8	(13)
6,7-Dihydro-5H-2-pyridin 3,4-Cyclopenteno-pyridin C_8H_9N		211,8 ₇₅₈	—	(13)

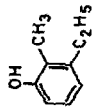
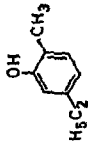
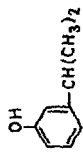
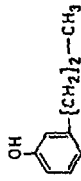
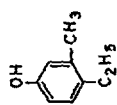
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
1,4-Dihydro-naphthalin	<chem>C10H10</chem> 	212	24,5–25,0	(20, 21)
4,6-Dimethyl-inden *	<chem>C11H12</chem> 	212	—	(25)
Propionamid	<chem>C3H7NO</chem> $C_2H_5-CO-NH_2$	213,0	80,5–81,5	(213, 80)
4-Hydroxy-benzoesäure p-Hydroxy-benzoesäure	<chem>C7H6O3</chem> 	76 _{subl.}	213–214	(179, 180)
3-Hydroxy-benzoesäure m-Hydroxy-benzoesäure	<chem>C7H6O3</chem> 	—	200,8	(203)
2,4-Dimethyl-anilin 2,4-Xylidin	<chem>C8H11N</chem> 	214	—	(142)
2-Hydroxy-1-isopropyl-benzol 2-Isopropyl-phenol	<chem>C9H12O</chem> 	214,5	15,5	(214)

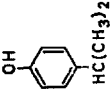
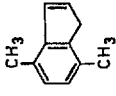
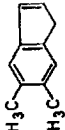
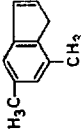
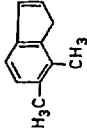
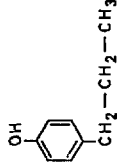
4,7-Dimethylbenzo[b]furan 4,7-Dimethyl-cumaron	 $C_{10}H_{10}O$	216	—	(29)
3-Hydroxy-1,2-dimethyl-benzol 2,3-Dimethyl-phenol 1,2,3-Xylenol	 $C_8H_{10}O$	216,870	72,57	(37)
2,5-Dimethyl-anilin 2,5-Xylidin	 $C_8H_{11}N$	217	15,5	(142)
p-Toluolsäure-nitril p-Tolunitril	 C_8H_7N	217,6	29	(55)
2,6-Dimethyl-anilin 2,6-Xylidin	 $C_8H_{11}N$	217,9	11,2	(211)
Naphthalin	 $C_{10}H_8$	217,955	80,290	(60)

Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
1-Phenyl-propanon-(1)* Äthylphenylketon* Propiophenon*	$\text{C}_6\text{H}_5\text{O}$ 	218,3	21	(55)
3-Hydroxy-1-äthyl-benzol 3-Äthyl-phenol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ 	218,5	-4,5	(150)
4-Hydroxy-1-äthyl-benzol 4-Äthyl-phenol	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ 	219,0	44,8	(150)
Benzo[b]thiophen Thionaphthen	$\text{C}_8\text{H}_6\text{S}$ 	219,9	31, 321	(226)
4,5-Dimethyl-inden*	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}$ 	220	11	(26)
2,4,6-Trimethyl-phenol Mesityl	$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ 	220	69	(205)

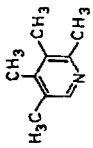
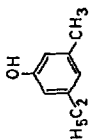
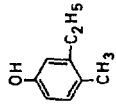
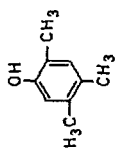
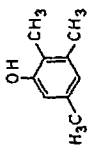
2-Propyl-phenol o-n-Propyl-phenol	$C_9H_{12}O$		221	7,0	(205)
3,5-Dimethyl-anilin 3,5-Xylidin	$C_8H_{11}N$		221	9,8	(142)
5,6-Dimethylbenzo[b]furan 5,6-Dimethyl-cumaron	$C_{10}H_{10}O$		221	—	(29)
5-Hydroxy-1,3-dimethyl-benzol 3,5-Dimethyl-phenol 3,5-Xylenol	$C_8H_{10}O$		221,692	63,27	(199)
5,7-Dimethylbenzo[b]furan 5,7-Dimethyl-cumaron	$C_{10}H_{10}O$		222	—	(208, 29)
2-Äthyl-p-kresol 2-Äthyl-4-methyl-phenol	$C_9H_{12}O$		222,3	25,7	(205)

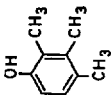
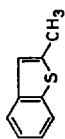
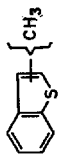
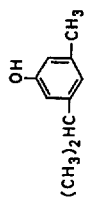
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
2,3-Dimethyl-anilin 2,3-Xylidin	 $C_8H_{11}N$	223,8	< -15	(142)
6-Äthyl-m-kresol 2-Äthyl-5-methyl-phenol	 $C_9H_{12}O$	224,2	43,4	(205)
4-Äthyl-o-kresol 2-Methyl-4-äthyl-phenol	 $C_9H_{12}O$	224,5	--	(205 vgl. 728)
3-Methyl-6,7-dihydro-5H-1-pyridin 5-Methyl-2,3-cyclopenteno-pyridin	 $C_9H_{11}N$	225,7 ⁸⁶	38,7—41	(209)
3,4-Dimethyl-anilin 3,4-Xylidin	 $C_8H_{11}N$	226	48,5—49	(217)
4-Hydroxy-1,2-dimethyl-benzol 3,4-Dimethyl-phenol 3,4-Xylenol	 $C_8H_{10}O$	226,947	65,11	(199)

3-Äthyl-o-kresol 2-Methyl-3-äthyl-phenol		$C_9H_{12}O$	227	71	(213, 43)
5-Äthyl-o-kresol 2-Methyl-5-äthyl-phenol		$C_9H_{12}O$	227,7	15,8	{205 vgl. 128}
3-Hydroxy-1-isopropyl-benzol 3-Isopropyl-phenol		$C_9H_{12}O$	228	26	(213, 43)
3-Propyl-phenol m-n-Propyl-phenol		$C_9H_{12}O$	228	26	(213, 43)
4-Äthyl-m-kresol 3-Methyl-4-äthyl-phenol		$C_9H_{12}O$	228-230	26	(213, 43)

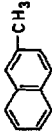
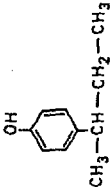
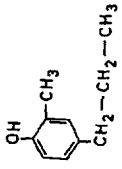
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
4-Hydroxy-1-isopropyl-benzol		229	61	(213, 43)
4-Isopropyl-phenol	$C_9H_{12}O$			
4,7-Dimethyl-inden *		230	—	(25)
$C_{11}H_{12}$				
5,6-Dimethyl-inden *		—	—	(25)
$C_{11}H_{12}$				
5,7-Dimethyl-inden *		—	—	(25)
$C_{11}H_{12}$				
6,7-Dimethyl-inden *		—	—	(25)
$C_{11}H_{12}$				
4-Propyl-phenol				
p-n-Propyl-phenol		232,6	22,0	(213, 43)
$C_9H_{12}O$				

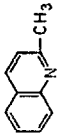
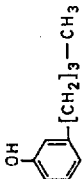
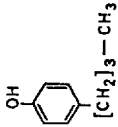
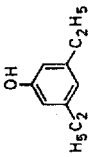
Im Steinkohlenteer nachgewiesene organische Verbindungen

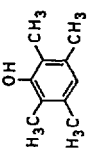
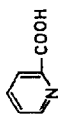
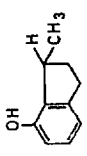
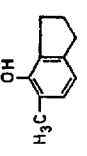
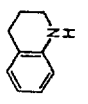
2,3,4,5-Tetramethyl-pyridin	$C_9H_{13}N$		233	—	(3)
5-Äthyl-m-kresol					
3-Methyl-5-äthyl-phenol	$C_9H_{12}O$		233	55	(150)
3-Äthyl-p-kresol					
4-Methyl-3-äthyl-phenol	$C_9H_{12}O$		234—235	33	(213, 43)
2,4,5-Trimethyl-phenol					
Pseudocumenol	$C_9H_{12}O$		235,2	72	(128)
2,3,5-Trimethyl-phenol					
Isopseudocumenol	$C_9H_{12}O$		235,3	96	(150)

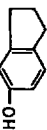
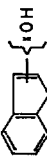
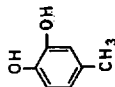
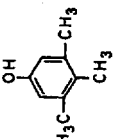
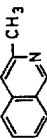
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
2,3,4-Trimethyl-phenol vic. Hemellitenol	 $C_9H_{12}O$	235–237	81	(213, 43)
Chinolin 2,3-Benzo-pyridin	 C_9H_7N	237,10	–14,2	(187 vgl. 84)
7-Benzo[b]furanol 7-Hydroxy-cumaron	 $C_9H_6O_2$	240 ₇₇₀	43	(149)
2-Methylbenzo[b]thiophen* 2-Methyl-thionaphthen*	 C_9H_8S	240	52	(225)
x-Methylbenzo[b]thiophen* x-Methyl-thionaphthen*	 C_9H_8S	240 5-Methyl: 105–110 ₁₃	~36 36,5	(225)
5-Hydroxy-1-methyl-3-isopropyl-benzol 5-Isopropyl-m-kresol	 $C_{10}H_{14}O$	241	48–49	(213, 43)
2,3-Dihydroxy-toluol 3-Methyl-brenzcatechin	 $C_7H_8O_2$	241	68	(15)

Im Steinkohlenteer nachgewiesene organische Verbindungen

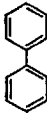
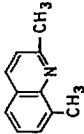
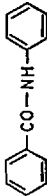
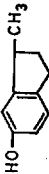
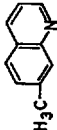
2-Methyl-naphthalin β-Methyl-naphthalin	 $C_{11}H_{10}$	241,052	34,58	(185, 194)
4-sec.-Butyl-phenol p-sec.-Butyl-phenol	 $C_{10}H_{14}O$	242,1	59	(213, 43)
4-Propyl-o-kresol 2-Methyl-4-propyl-phenol	 $C_{10}H_{14}O$	242,6	43—44	(213, 43)
Isochinolin 3,4-Benzo-pyridin	 C_9H_7N	243,25	26,48	(87)
1-Methyl-naphthalin α-Methyl-naphthalin	 $C_{11}H_{10}$	244,685	—30,480	(185, 194)
1,2-Dihydroxy-benzol Brenzcatechin	 $C_6H_6O_2$	245,5	105	(15)

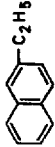
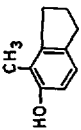
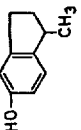
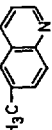
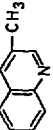
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
Indanol-(4) 4-Hydroxy-hydrinden	$C_9H_{10}O$ 	247,0	50	(140)
2-Methyl-chinolin Chinaldin	$C_{10}H_9N$ 	247,6	-1	(91)
8-Methyl-chinolin	$C_{10}H_9N$ 	247,75	-80	(92)
3-Butyl-phenol m-n-Butyl-phenol	$C_{10}H_{14}O$ 	248	—	(213, 43)
4-Butyl-phenol p-n-Butyl-phenol	$C_{10}H_{14}O$ 	248	22	(213, 43)
3,5-Diäthyl-phenol	$C_{10}H_{14}O$ 	248	76	(128)

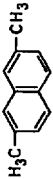
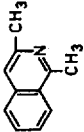
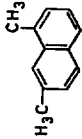
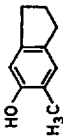
2,3,5,6-Tetramethyl-phenol Durenol		249	119	(106, 150)
	$C_{10}H_{14}O$			
Benzoesäure*		249,0	122,374	(197)
	$C_7H_6O_2$			
Pyridincarbonsäure-(2) „Picolinsäure“		subl.	136	(203)
	$C_6H_5NO_2$			
3-Methyl-indanol-(4) 3-Methyl-4-hydroxy-indan		~250	—	(213, 43)
	$C_{10}H_{12}O$			
5-Methyl-indanol-(4) 5-Methyl-4-hydroxy-indan		~250	100	(213, 43)
	$C_{10}H_{12}O$			
1,2,3,4-Tetrahydro-chinolin		251	20	(55)
	$C_9H_{11}N$			

Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
Indanol-(5) 5-Hydroxy-hydrinden	<chem>C9H10O</chem> 	251	55	(131)
Indenole*	<chem>C9H8O</chem> 	—	—	(56)
3,4-Dihydroxy-toluol 4-Methyl-brenzcatechin	<chem>C7H8O2</chem> 	251	65	(15)
3,4,5-Trimethyl-phenol Hemellitenol	<chem>C9H12O</chem> 	251,6	109	(131)
3-Methyl-isochinolin	<chem>C10H9N</chem> 	252,25	64,7	(92)
Tetradecan	<chem>C14H30</chem> $\text{CH}_3 - [\text{CH}_2]_{12} - \text{CH}_3$	253,57	5,863	(215)
Indol 2,3-Benzo-pyrrol	<chem>C8H7N</chem> 	254,7	52,5	(223)

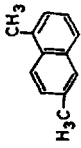
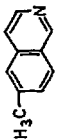
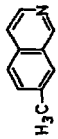
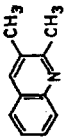
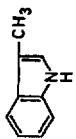
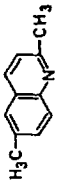
Im Steinkohlenteer nachgewiesene organische Verbindungen

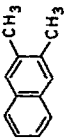
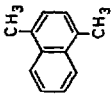
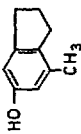
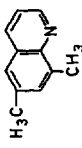
Diphenyl	$C_{12}H_{10}$		255,0	69,2	(49)
2,8-Dimethyl-chinolin	$C_{11}H_{11}N$		255,2	23,6	(92)
1-Methyl-isoquinolin	$C_{10}H_9N$		255,25	10,4	(92)
2-Hydroxy-benzoesäure Salicylsäure	$C_7H_6O_3$		256	159	(179, 180)
Benzoesäure-anilid Benzanilid	$C_{13}H_{11}NO$		117—119,10	163,4—164	(99)
3-Methyl-indanol-(5)	$C_{10}H_{12}O$		257	55—56	(43)
7-Methyl-chinolin	$C_{10}H_9N$		257,6	39	(92)

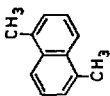
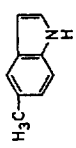
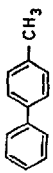
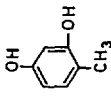
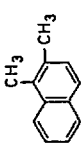
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
2-Äthyl-naphthalin		257,9	-7,4	(148)
β-Äthyl-naphthalin	$C_{12}H_{12}$			
4-Methyl-indanol-(5)		257—258	89—90	(43)
4-Methyl-5-hydroxy-indan	$C_{10}H_{12}O$			
1-Methyl-indanol-(5)		258	55—55,5	(43)
1-Methyl-5-hydroxy-indan	$C_{10}H_{12}O$			
8-Methyl-isochinolin		258	204—205	(33)
6-Methyl-chinolin		258,6	-22	(92)
3-Methyl-chinolin		259,55	17	(92)
2,6-Dimethyl-naphthalin		262	112,0	(62)
7-Methyl-indanol-(4)		262	85,5—87	(43)
7-Methyl-4-hydroxy-indan	$C_{10}H_{12}O$			

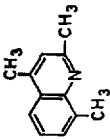
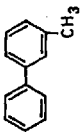
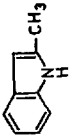
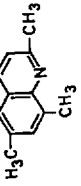
2,7-Dimethyl-naphthalin	$C_{12}H_{12}$		262,3	98	(62)
1,3-Dimethyl-isochinolin	$C_{11}H_{11}N$		262,4	30	(92)
5-Methyl-chinolin	$C_{10}H_9N$		262,7	19	(92)
1,7-Dimethyl-naphthalin	$C_{12}H_{12}$		263	-13,8 stabil -27,0 metastabil	(148)
6-Methyl-indanol-(5) 6-Methyl-5-hydroxy-indan	$C_{10}H_{12}O$		263,4	86,4	(43)
2,6-Dihydroxy-toluol 2-Methyl-resorcin	$C_7H_8O_2$		264	120-122	(15)

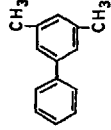
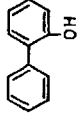
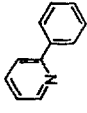
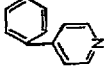
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
6-Methyl-indanol-(4)		264,4	82,7	(213, 43)
6-Methyl-4-hydroxy-indan	$C_{10}H_{12}O$			
1,3-Dimethyl-napthalin		264,8	-4,0	(133)
	$C_{12}H_{14}$			
5-Methyl-isochinolin		264,9	76	(92)
	$C_{10}H_9N$			
2,7-Dimethyl-chinolin		264-265	61	(171)
	$C_{11}H_{11}N$			
2,4-Dimethyl-chinolin		265	—	(144)
	$C_{11}H_{11}N$			
5,8-Dimethyl-chinolin		265 ⁷⁸⁸	4-5	(59)
	$C_{11}H_{11}N$			

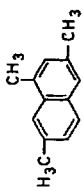
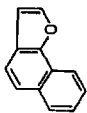
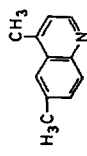
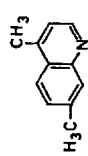
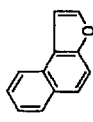
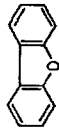
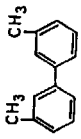
1,6-Dimethyl-naphthalin	$C_{12}H_{12}$		265,5	—16	(62)
6-Methyl-isochinolin	$C_{10}H_9N$		265,5	83	(92)
7-Methyl-isochinolin	$C_{10}H_9N$		—	66	(92, 59)
4-Methyl-chinolin Lepidin	$C_{10}H_9N$		265,6	8,2	(232)
2,3-Dimethyl-chinolin	$C_{11}H_{11}N$		266	70	(144)
3-Methyl-Indol Skatol	C_9H_9N		266,4	95	(111)
2,6-Dimethyl-chinolin	$C_{11}H_{11}N$		266—267	60	(171)

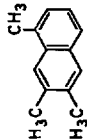
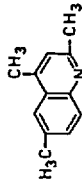
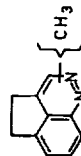
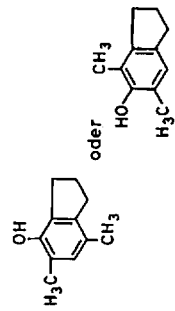
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
7-Methyl-indol	C_9H_9N 	267,6	85	(111)
2,3-Dimethyl-naphthalin	$C_{12}H_{12}$ 	268	105	(224)
1,4-Dimethyl-naphthalin	$C_{12}H_{12}$ 	268,5	7,66	(133)
7-Methyl-indanol-(5) 7-Methyl-5-hydroxy-indan	$C_{10}H_{12}O$ 	268–270	84	(43)
6,8-Dimethyl-chinolin	$C_{11}H_{11}N$ 	269	—	(144)

1,5-Dimethyl-naphthalin	$C_{13}H_{12}$		269,1	82	(130)
5-Methyl-indol	C_9H_9N		269,8	60	(111)
4-Methyl-diphenyl	$C_{13}H_{12}$		270	48	(114)
2,4-Dihydroxy-toluol 4-Methyl-resorcin	$C_7H_8O_2$		270	104—105	(43)
4-Methyl-indol	C_9H_9N		270,9	5	(112)
1,2-Dimethyl-naphthalin	$C_{12}H_{12}$		271,4	—3,0	(147)

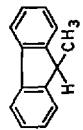
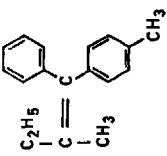
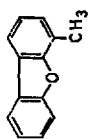
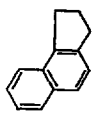
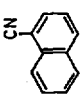
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
2,4,8-Trimethyl-chinolin	$C_{13}H_{13}N$ 	272	42	(144)
7-Aza-indol	$C_7H_6N_2$ 	272	107	(124)
3-Methyl-diphenyl	$C_{13}H_{12}$ 	272,7	4,7	(114)
2-Methyl-indol	C_9H_7N 	272,8	61	(111)
2,6,8-Trimethyl-chinolin	$C_{12}H_{13}N$ 	273	46	(144)

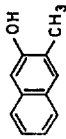
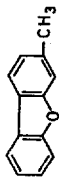
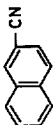
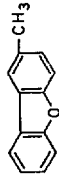
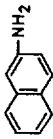
Acenaphthylen		$C_{12}H_6$	103–105 _s	92,5–93	(241)
3,5-Dimethyl-diphenyl		$C_{16}H_{14}$	275	22,3–22,8	(176)
2-Hydroxy-diphenyl		$C_{12}H_{10}O$	275,0	60	(128)
1,3-Dihydroxy-benzol Resorcin		$C_6H_6O_2$	276,5	110,7	(15)
2-Phenyl-pyridin		$C_{11}H_9N$	277,0	—	(144)
Acenaphthen		$C_{12}H_{10}$	277,5	95	(20, 22)
4-Phenyl-pyridin		$C_{11}H_9N$	280,5	76–77	(16)

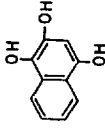
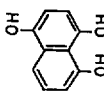
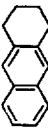
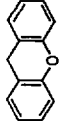
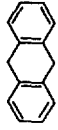
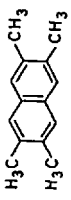
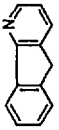
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
1,3,7-Trimethyl-naphthalin	$C_{13}H_{14}$ 	281,3	13,5	(121)
Naphtho[1,2-b]furan 6,7-Benzocumaron	$C_{12}H_8O$ 	282–284, ₇₅₅	–7	(30)
4,6-Dimethyl-chinolin	$C_{11}H_{11}N$ 	283,1	22	(16)
4,7-Dimethyl-chinolin	$C_{11}H_{11}N$ 	283,9	–50	(17)
Naphtho[2,1-b]furan 4,5-Benzocumaron	$C_{12}H_8O$ 	284–286	60–61	(30)
Dibenzo[b,d]furan Diphenylenoxid	$C_{12}H_8O$ 	285,1	85	(105)
3,3'-Dimethyl-diphenyl	$C_{14}H_{14}$ 	286	7	(176)

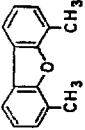
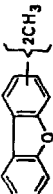
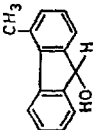
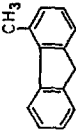
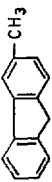
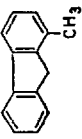
1,6,7-Trimethyl-naphthalin	$C_{13}H_{14}$		288	25,3	(122)
Naphthol-(1) α -Naphthol	$C_{10}H_8O$		288,4	96	(200)
2,3,6-Trimethyl-naphthalin	$C_{13}H_{14}$		288,5	102	(121)
2,4,6-Trimethyl-chinolin	$C_{12}H_{13}N$		289,1	61,5	(107)
α -Methylcyclopenteno[de]cinnolin	$C_{11}H_{10}N_2$		—	124	(33)
5,7-Dimethyl-indanol-(4) oder 4,6-Dimethyl-indanol-(5)	$C_{11}H_{14}O$		$\sim 154_{20}$	113—115	(43)

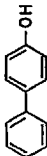
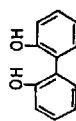
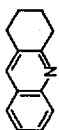
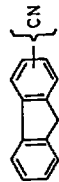
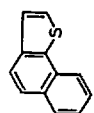
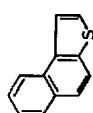
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
x,6-Dimethyl-indanol-(4)	$C_{11}H_{14}O$ 	$\sim 163_{20}$	106–107	(43)
x,x'-Dimethyl-indanol-(x'') oder x-Äthyl-indanol-(x')	$C_{11}H_{14}O$ 	$\sim 160-164_{20}$	112–113	(43)
Benzo[b]thiophenol-(4) 4-Hydroxy-thionaphthen	C_8H_6OS 	—	80–81	(181)
Benzo[b]thiophenol-(6) 6-Hydroxy-thionaphthen	C_8H_6OS 	—	102–102,5	(181)
3,4'-Dimethyl-diphenyl	$C_{14}H_{14}$ 	291,9	14,5–14,8	(114)
Naphthol-(2) β -Naphthol	$C_{10}H_8O$ 	294,85	122,5	(200)
4,4'-Dimethyl-diphenyl	$C_{14}H_{14}$ 	295	121	(114)

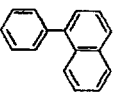
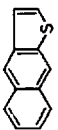
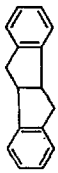
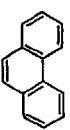
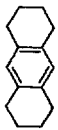
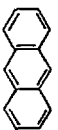
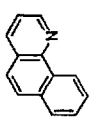
Fluoren	$C_{13}H_{10}$		297,9	115,0	(20, 22, 23)
9-Methyl-fluoren	$C_{14}H_{12}$		154–156, ₁₅	46–47	(32)
1-Äthyl-1-methyl-2-phenyl-2-tolyl-äthylen *	$C_{18}H_{20}$		155–158, ₁₅	—	(100)
4-Methyldibenz[o,b,d]furan 1-Methyl-diphenylenoxid	$C_{13}H_{10}O$		298	45	(114)
2,3-Dihydro-1H-benz[e]inden 4,5-Benzoindan	$C_{13}H_{12}$		298,9	0,7	(114)
1-Naphtho-nitril α -Naphtho-nitril	$C_{11}H_7N$		299	37,5	(114, 129)
2,3-Dihydro-1H-phenalen peri-Trimethylen-naphthalin	$C_{13}H_{12}$		299,0	65,4	(77)

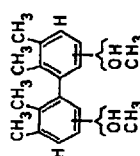
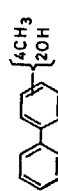
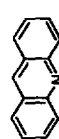
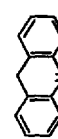
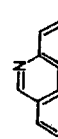
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
1-Naphthyl-amin α -Naphthyl-amin	$C_{10}H_9N$ 	301	50	(115)
Heptadecan	$C_{17}H_{36}$ $CH_3 - [CH_2]_{15} - CH_3$	302,15	22,5	(176)
3-Methyl-naphthol-(2)*	$C_{11}H_{10}O$ 	176 ₂₀	158	(213, vgl. 43)
3-Methyldibenzo[b,d]furan 2-Methyl-diphenylenoxid	$C_{13}H_{10}O$ 	303–304 ₇₅₈	61–62	(129)
2-Naphtho-nitril β -Naphtho-nitril	$C_{11}H_7N$ 	305	66	(114)
2-Methyldibenzo[b,d]furan 3-Methyl-diphenylenoxid	$C_{13}H_{10}O$ 	305,5	45–45,5	(127)
Naphthylamin-(2) β -Naphthylamin	$C_{10}H_9N$ 	306,1	111,5	(86)

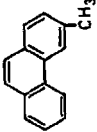
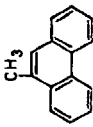
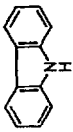
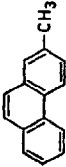
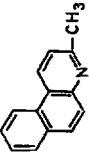
1,2,3-Trihydroxy-benzol Pyrogallol	<chem>C6H6O3</chem>		309	133	(179, 180)
1,2,4-Trihydroxy-naphthalin 1,2,4-Naphthalintriol	<chem>C10H8O3</chem>		—	154	(179, 180)
1,4,5-Trihydroxy-naphthalin 1,4,5-Naphthalintriol „Hydrojuglon“	<chem>C10H8O3</chem>		—	169	(179, 180)
1,2,3,4-Tetrahydro-anthracen	<chem>C14H14</chem>		310	103,5	(139)
Xanthen 2,3:5,6-Dibenzo-pyran	<chem>C13H10O</chem>		310–312	101,5	(179, 180)
9,10-Dihydro-anthracen	<chem>C14H12</chem>		312	108	(140)
2,3,6,7-Tetramethyl-naphthalin	<chem>C14H16</chem>		313,7	191,2–191,8	(139)
5H-Indeno[1,2-b]pyridin 4-Azafluoren	<chem>C12H9N</chem>		314,5	97	(144)

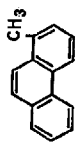
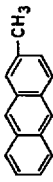
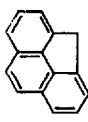
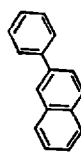
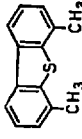
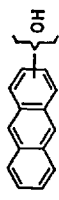
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
4,6-Dimethyldibenzo[b,d]furan 1,8-Dimethyl-diphenylenoxid $C_{14}H_{12}O$		315,5	87	(139)
x,x'-Dimethyldibenzo[b,d]furan x,x'-Dimethyl-diphenylenoxid $C_{14}H_{12}O$		—	45–46 58–59	(139)
9-Hydroxy-4-methyl-fluoren 4-Methyl-fluorenol-(9) $C_{14}H_{12}O$		—	164–164,6	(179, 180)
4-Methyl-fluoren		—	—	(32)
3-Methyl-fluoren		315,5	88	(114)
2-Methyl-fluoren		317,5	102	(114)
1-Methyl-fluoren		~318	85	(141)

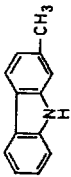
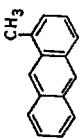
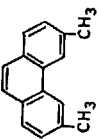
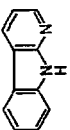
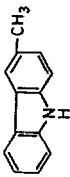
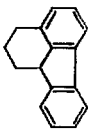
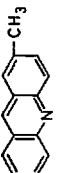
4-Hydroxy-diphenyl	$C_{12}H_{10}O$		320–321	164,5	(117)
2,2-Dihydroxy-diphenyl	$C_{12}H_{10}O_2$		324,6	109	(144)
1,2,3,4-Tetrahydro-acridin	$C_{13}H_{13}N$		328,3	54,5	(136)
Fluoren-nitril	$C_{14}H_9N$		—	—	(129)
Naphtho[1,2-b]thiophen 6,7-Benzothionaphthen	$C_{12}H_8S$		~330	27–28	(140)
Nonadecan	$C_{19}H_{40}$	$CH_3 - [CH_2]_{17} - CH_3$	330,0	32,0	(114)
Naphtho[2,1-b]thiophen 4,5-Benzothionaphthen	$C_{12}H_8S$		~330	111–112	(140)
Dibenzo[b,d]thiophen Diphenylensulfid	$C_{12}H_8S$		331,4	97	(109)

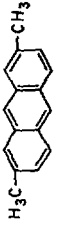
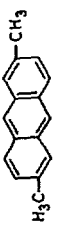
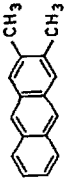
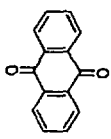
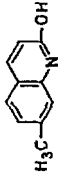
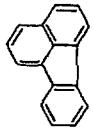
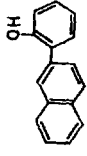
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
1-Phenyl-naphthalin	$C_{18}H_{12}$ 	334	84–86	(140)
Naphtho[2,3-b]thiophen 5,6-Benzo-thionaphthen	$C_{12}H_8S$ 	~335	189	(145)
Indano[2,1-a]indan Diphensuccindan	$C_{16}H_{14}$ 	~335	102,8–104	(141)
Phenanthren	$C_{14}H_{10}$ 	338,4	100	(68, 178, 69, 52)
Octahydro-anthracen	$C_{14}H_{18}$ 	—	39	(32)
Anthracen	$C_{14}H_{10}$ 	340	218	(46)
Benzo[h]chinolin 7,8-Benzo-chinolin	$C_{13}H_9N$ 	340,2	52	(139)

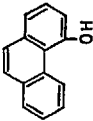
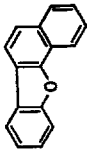
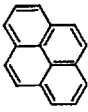
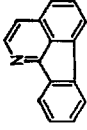
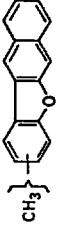
x_6-Hexamethyl-x₂-diphenol Dipseudocumenol $C_{18}H_{22}O_2$ 	335,750	172	(124)
x_4-Tetramethyl-x₂-diphenol $C_{16}H_{18}O_2$ 	341,755	135	(117)
Eicosan $C_{20}H_{42}$ $CH_3 - [CH_2]_{18} - CH_3$	343,8	36,8	(32)
Acridin $C_{13}H_9N$ 	343,9	111	(70, 77)
9,10-Dihydro-acridin $C_{13}H_{11}N$ 	349	170	(104, 27, 139)
Phenanthridin 2,3:4,5-Dibenzo-pyridin $C_{13}H_9N$ 	349,5	107	(202)
Benzo[f]chinolin 5,6-Benzo-chinolin $C_{13}H_9N$ 	350	91	(136)

Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
3-Methyl-phenanthren	$C_{15}H_{12}$ 	351,5	65	(129)
Fluorenol-(2) 2-Hydroxy-fluoren	$C_{15}H_{10}O$ 	352	171	(117)
9-Methyl-phenanthren	$C_{15}H_{12}$ 	354—355	92	(129)
Carbazol Dibenzopyrrol	$C_{12}H_9N$ 	354,76	244,4	(72)
2-Methyl-phenanthren	$C_{15}H_{12}$ 	354,8	57	(141)
Dibenzo[b,d]furanol-(3) 2-Hydroxy-diphenylenoxid	$C_{12}H_8O_2$ 	354,8	143	(117)
3-Methylbenzo [f] chinolin 2-Methyl-5.6-benzo-chinolin	$C_{14}H_{11}N$ 	355	81-82	(136)

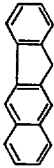
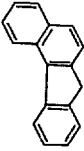
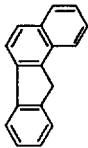
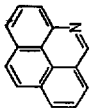
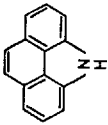
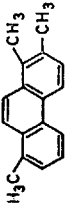
Dibenzo [b,d] furanol-(2) 3-Hydroxy-diphenylenoxid $C_{12}H_8O_2$		~ 355	134—135	(184)
1-Methyl-phenanthren $C_{15}H_{12}$		358,6	118—119	(129)
2-Methyl-anthracen $C_{16}H_{12}$		358,6	207,0	(93)
4H-Cyclopenteno[def]phenanthren 4,5-Methylen-phenanthren $C_{15}H_{10}$		358,7	114—115	(116)
2-Phenyl-naphthalin β-Phenyl-naphthalin $C_{16}H_{12}$		359,8	100—101	(182, 129)
4,6-Dimethyldibenzo[b,d]thiophen 1,8-Dimethyl-diphenylensulfid $C_{14}H_{12}S$		~360	154—155	(141)
x-Hydroxy-anthracen * $C_{14}H_{10}O$		360 Zers.	—	(173)

Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
2-Methyl-carbazol	$C_{13}H_{11}N$ 	363 ₇₈₅	261–262	(129)
1-Methyl-anthracen	$C_{15}H_{12}$ 	363	86	(55)
3,6-Dimethyl-phenanthren	$C_{18}H_{14}$ 	363,2	141	(141)
9H-Pyridino[2,3-b]indol 1-Azacarbazol	$C_{11}H_9N_2$ 	363,6	212	(136)
3-Methyl-carbazol	$C_{13}H_{11}N$ 	365 ₇₈₅	207	(129)
(±)-1,2,3,10b-Tetrahydrofluoranthen 1,2,3,4-Tetrahydro-fluoranthen	$C_{18}H_{14}$ 	365	75	(113)
2-Methyl-acridin	$C_{14}H_{11}N$ 	365,1	135	(136)

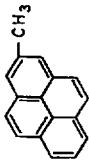
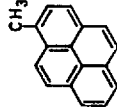
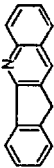
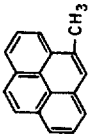
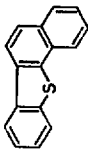
2,7-Dimethyl-anthracen	$C_{16}H_{14}$		~370	241	(218)
2,6-Dimethyl-anthracen	$C_{16}H_{14}$		~370	250	(218)
2,3-Dimethyl-anthracen	$C_{16}H_{14}$		—	252	(213, 80)
Anthrachinon-(9,10)	$C_{14}H_8O_2$		379,8	285–286	(1)
2-Hydroxy-7-methyl-chinolin	$C_{10}H_9ON$		380 ₇₅₅	193	(144)
Fluoranthen	$C_{16}H_{10}$		383,5	111	(51)
o-(2-Naphthyl)-phenol o-(β-Naphthyl)-phenol	$C_{16}H_{12}O$		383,7	97	(176)

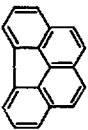
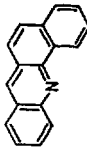
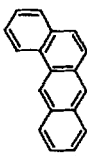
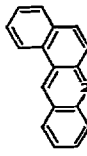
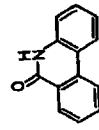
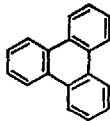
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
Phenanthrol-(4) 4-Hydroxy-phenanthren	 $C_{14}H_{10}O$	384	115–116	(176)
Benzo[b]naphtho[2,1-d]furan 1,2-Benzo-diphenylenoxid	 $C_{18}H_{10}O$	387,7	103–104	(134)
Pyren	 $C_{16}H_{10}$	393,5	150,0	(157, 74, 75)
Indeno[1,2,3-ij]isochinolin 1-Azafluoranthren	 $C_{15}H_9N$	394	92	(125)
Benzo[b]naphtho[2,3-d]furan 2,3-Benzo-diphenylenoxid	 $C_{16}H_{10}O$	394,5	208	(236)
x-Methylbenzo[n]naphtho[2,3-d]furan* x-Methyl-2,3-benzo-diphenylenoxid*	 $C_{17}H_{12}O$	—	160–162	(79)

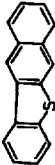
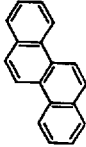
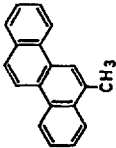
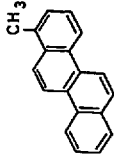
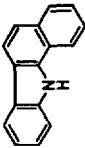
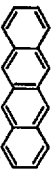
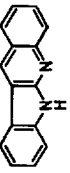
Phenanthrol-(2)		$C_{14}H_{10}O$	395	169	(118)
2-Hydroxy-phenanthren					
Acenaphtho[1,2-b]pyridin		$C_{15}H_9N$	396	97	(175)
7-Azafluoranthren					
2,7-Dimethyl-pyren		$C_{18}H_{14}$	396	230	(80)
Benzo[k]xanthen		$C_{16}H_{10}O$	400,0	109	(119)
4-Methoxy-benzophenon		$C_{14}H_{12}O_2$	140—160,04	61	(179, 180)
3-[x-Biphenyl]-4H-pyranon-(4)		$C_{17}H_{12}O_2$	—	—	(179, 180)
3-Diphenyl-γ-pyron					
5,12-Dihydro-naphthacen		$C_{18}H_{14}$	~400	209	(79)

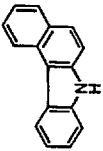
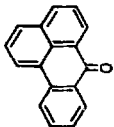
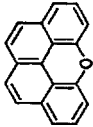
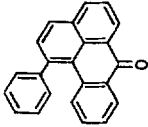
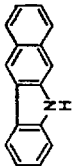
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
11H-Benzo[b]fluoren 2,3-Benzo-fluoren	 $C_{17}H_{12}$	401–402	213	(119)
7H-Benzo[c]fluoren 3,4-Benzo-fluoren	 $C_{17}H_{12}$	406	125–126	(126)
11H-Benzo[a]fluoren 1,2-Benzo-fluoren	 $C_{17}H_{12}$	407	189–190	(119)
Thebenidin 4-Aza-pyren	 $C_{15}H_9N$	407,5	157	(86)
4H-Benzo[def]carbazol 4,5-Imino-phenanthren	 $C_{14}H_9N$	408,2	173–174	(126)
1,2,8-Trimethyl-phenanthren	 $C_{17}H_{16}$	409 berechnet	144–145	(79)

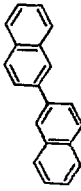
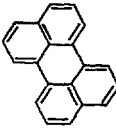
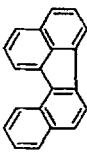
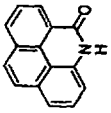
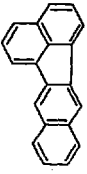
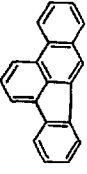
Im Steinkohlenteer nachgewiesene organische Verbindungen

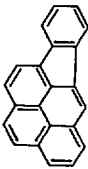
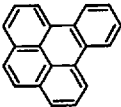
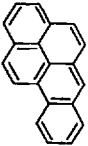
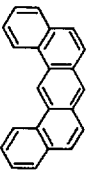
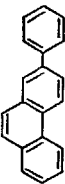
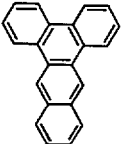
2-Methyl-pyren (4-Methyl-pyren)		$C_{17}H_{12}$	409,8	144—145	(79, 126)
1-Methyl-pyren (3-Methyl-pyren)		$C_{17}H_{12}$	410,0	70—71	(126)
11H-Indeno[1,2-b]chinolin (2,3-Benzo-4-azafluoren)		$C_{18}H_{11}N$	410	171	(175)
4-Methyl-pyren (1-Methyl-pyren)		$C_{17}H_{12}$	410,2	147—148	(126)
Benzo[b]naphtho[2,1-d]thiophen (1,2-Benzo-diphenylensulfid)		$C_{18}H_{10}S$	429,9	185	(126)
11H-Benzo[b]fluoren-nitril 2,3-Benzo-fluoren-nitril		$C_{18}H_{11}N$	~430	—	(55)
Naphtho-fluoren *	—	$C_{21}H_{14}$	—	~330	(242)

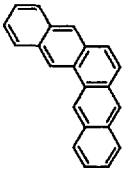
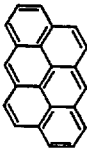
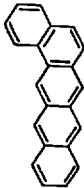
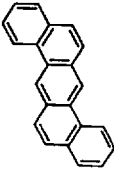
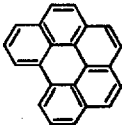
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
Benzo[ghi]fluoranthen	$C_{18}H_{10}$ 	431,8	149	(126)
Benz[c]acridin 3,4-Benz-acridin	$C_{17}H_{11}N$ 	434,7 ⁸⁷	108	(123)
Benz[a]anthracen Tetraphen 1,2-Benzo-anthracen	$C_{18}H_{12}$ 	437,5	160,5	(38)
Benz[a]acridin 1,2-Benz-acridin	$C_{17}H_{11}N$ 	438	132	(123)
5H-Phenanthridinon-(6) Phenanthridon	$C_{13}H_9NO$ 	438	293	(120)
Triphenylen	$C_{18}H_{12}$ 	438,5	197	(97)

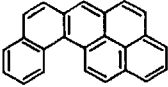
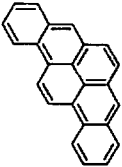
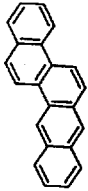
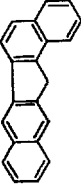
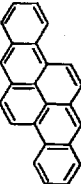
Benzo[b]naphtho[2,3-d]thiophen (2,3-Benzo-diphenylensulfid) $C_{18}H_{10}S$		440	160	(143)
Chrysen		441	255,8–256,3	(157)
6-Methyl-chrysen		250–262 _s	161–161,4	(213)
1-Methyl-chrysen		—	249,5–250	(80)
11H-Benzo[a]carbazol 1,2-Benzo-carbazol		450	228	(236)
Naphthacen		450	341	(58, 237)
6H-Indolo[2,3-b]chinolin 2,3-Benzo-1-aza-carbazol		~450	346	(175)

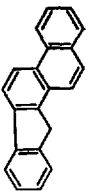
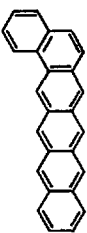
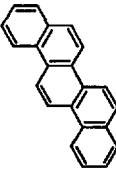
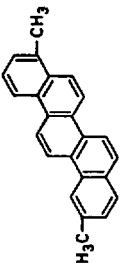
Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
7H-Benz[o]carbazol 3,4-Benzo-carbazol	 $C_{16}H_{11}N$	452	137	(123)
7H-Benz[de]anthracenon-(7)	 $C_{17}H_{10}O$	—	170	(98)
Naphtho[2,1,8,7-klmn]xanthen 1,8,9-peri-Naphthoxanthen	 $C_{18}H_{10}O$	452	177	(123)
1-Phenyl-7H-benz[de]anthracenon-(7) 1-Phenyl-benzanthron	 $C_{23}H_{14}O$	—	186	(179, 180)
5H-Benz[b]carbazol 2,3-Benzo-carbazol	 $C_{16}H_{11}N$	455	332	(76)

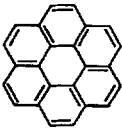
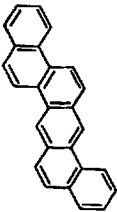
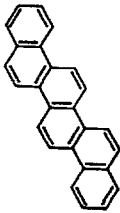
Binaphthyl-(2,2')		$C_{20}H_{14}$	452,7 ₈₃	187	(155)
Perylen		$C_{20}H_{12}$	~460 subl.	273--274	(38)
Benzo[j]fluoranthen 7,8-Benzo-fluoranthen		$C_{20}H_{12}$	~480	165	(137)
4H-Thebenidinon-(5) 5-Oxo-4,5-dihydro-4-aza-pyren		$C_{15}H_9NO$	480	342	(135)
Benzo[k]fluoranthen 8,9-Benzo-fluoranthen		$C_{20}H_{12}$	481	217,0--217,4	(78, 137)
Benz[e]acephenanthrylen 2,3-Benzo-fluoranthen		$C_{20}H_{12}$	481,2	168	(135)

Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
Indeno[1,2,3-cd]pyren	 $C_{22}H_{12}$	—	162,5–163,5	(156)
Benzo[e]pyren 4,5-Benz-pyren (1,2-Benz-pyren)	 $C_{20}H_{12}$	492,9	178	(38, 39)
Benzo[a]pyren 1,2-Benz-pyren (3,4-Benz-pyren)	 $C_{20}H_{12}$	495,5	179,9–180,3	(38, 39)
Dibenz[aj]anthracen 1,2:7,8-Dibenzo-anthracen	 $C_{22}H_{14}$	—	196	(156)
2-Phenyl-phenanthren	 $C_{20}H_{14}$	—	196,6–197,7	(155)
Dibenz[ac]anthracen 1,2:3,4-Dibenzo-anthracen	 $C_{22}H_{14}$	—	205	(156)

Pentaphen Dibenzo[b,h]phenanthren		—	257	(237)
	$C_{22}H_{14}$			
Anthanthren		—	261	(239)
	$C_{22}H_{12}$			
Benzo[a]naphthacen 1,2-Benzo-naphthacen		275 ₂₋₄ subl.	263—264	(237)
	$C_{22}H_{14}$			
Dibenz[a,h]anthracen 1,2:5,6-Dibenzo-anthracen		—	267,5	(156)
	$C_{22}H_{14}$			
Benzo[ghi]perylen		500	277—278,5	(40)
	$C_{22}H_{12}$			

Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
Naphtho[1,2-a]pyren	$C_{24}H_{14}$ 	—	279–280	(228)
Benzo[<i>rst</i>]pentaphen 1,2:7,8-Dibenzo-pyren (3,4:9,10-Dibenzo-pyren)	$C_{24}H_{14}$ 	—	280	(191)
Benzo[<i>b</i>]chrysen 1,2:6,7-Dibenzo-phenanthren	$C_{22}H_{14}$ 	~500	294	(229)
13H-Dibenzo[<i>a,h</i>]fluoren (1,2:6,7-Dibenzo-fluoren)	$C_{21}H_{14}$ 	—	294–295	(240)
Dibenzo[<i>b,def</i>]chrysen	$C_{24}H_{14}$ 	—	310 308 Vakuum	(36)

11H-Indeno[2,1-a]phenanthren (2',1':1,2-Naphtho-fluoren)		—	338—339	(240)
	$C_{21}H_{14}$			
Phenanthro-benz-pyren		—	351—353	(229)
	$C_{32}H_{18}$			
Benzo[a]pentacen*		—	357 (evakuiertes Röhrchen)	(235)
	$C_{26}H_{16}$			
Picen		518—520	364	(54, 221)
	$C_{23}H_{14}$			
4,11-Dimethyl-picen		—	304,5—305,5	(190)
	$C_{24}H_{18}$			

Name	Formel	Kp [°C]	F [°C]	Literatur
Coronen	$C_{24}H_{12}$ 	525	442 (geschloss. Röhrchen)	(229)
Naphtho[1,2-b]chrysen	$C_{26}H_{16}$ 	550	385 (Vakuum)	(154)
Benzo[c]picen (Fulminen)	$C_{26}H_{16}$ 	—	466—467	(154)

Literatur

1. *Aarna, A. Ya., E. T. Lippmaa u. V. T. Paluoya*: Trudy Tallin. Politekh. Inst. Ser. A. No. 165, 148 (1959); C.A. 55, 26411h (1961).
2. *Ahrens, F. B.*: Angew. Chem. 17, 1518 (1904).
3. — Chem. Ber. 28, 795 (1895).
4. — Chem. Ber. 29, 2996 (1896).
5. — Chem. Ber. 40, 848 (1907).
6. — Verh. d. Ges. Deutsch. Ntf. u. Ärzte 1904, II. Teil, 1. Hälfte, 137; C. 1906 I, 510.
7. —, u. *R. Gorkow*: Chem. Ber. 37, 2062 (1904).
8. — Chem. Zeitschr. 2, 414 (1902—3); C. 1903 I, 1034.
9. — u. *L. v. Mozd'enski*: Angew. Chem. 21, 1411 (1908).
10. *Anderson, J. R., u. C. J. Engelder*: Ind. Engng. Chem. 37, 541 (1945).
11. *Anderson, Th.*: Liebigs Ann. Chem. 60, 86 (1846).
12. *Arnall, P.*: J. chem. Soc. [London] 1954, 4040.
13. — J. chem. Soc. [London] 1958, 1702.
14. — Chem. and Ind. 78, 1145 (1959).
15. *Attfield, D. J., u. H. G. Willcock*: Privatmitteilung der Midland Tar Distillers Ltd. (1959); s. *Dean, R. E.* u. Mitarb.
16. *Beckmann, P.*: unveröff. (1954).
17. —, u. *R. Oberkobusch*: unveröff. (1954).
18. *Beilstein, F., u. A. Kögler*: Liebigs Ann. Chem. 137, 317 (1866).
19. *Berthelot, M.*: Ann. Chimie (4) 12, 161 (1867).
20. — Ann. Chimie (4) 12, 195 (1867).
21. — Bull. Soc. chim. France 9, 265 (1868).
22. — C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 65, 465 (1867).
23. — Liebigs Ann. Chem. Suppl. 5, 367 (1867).
24. *Biedermann, R., u. W. A. Pike*: Chem. Ber. 6, 323 (1873).
25. *Boes, J.*: Ber. deut. pharm. Ges. 12, 84 (1902); C. 1902 I, 811.
26. — Ber. deut. pharm. Ges. 12, 222 (1902); C. 1902 II, 1119.
27. — Chemiker-Ztg. Repert. 26, 308 (1902).
28. — Chem. Ber. 35, 1762 (1902).
29. — Pharmaz. Ztg. 46, Part 2, 878 (1901); C. 1901 II, 1226.
30. — Z. öffentl. Chem. 8, 151 (1902); C. 1902 I, 1356.
31. *Borgmann, E.*: Liebigs Ann. 152, 248 (1869).
32. *Boyer, A. F., u. P. Payen*: Chim. analytique 44, 107 (1962).
33. *Buchmann, G.*: Chem. Techn. 14, 741 (1962).
34. *Buff, H. L.*: Chem. Ber. 4, 378 (1871).
35. *Builer, J.*: Chem. and Ind. 1956, 241.
36. *Buu-Hoi, N. P.*: Nature [London] 182, 1158 (1958).
37. *Brückner, H.*: Angew. Chem. 41, 1043, 1062 (1928).
38. *Cook, J. W., C. L. Hewett u. I. Hieger*: J. chem. Soc. [London] 1933, 395;
39. — — — Nature [London] 130, 926 (1932).
40. —, u. *N. Percy*: J. Soc. chem. Ind. 64, 27 (1945).
41. *Coulson, E. A., J. L. Hales, E. C. Holt u. J. B. Ditcham*: J. appl. Chem. 2, 71 (1952).
42. —, u. *J. B. Ditcham*: J. appl. Chem. 2, 236 (1952).
43. *Dean, R. E., E. N. White u. D. McNeil*: J. appl. Chem. 9, 629 (1959).
44. *Densham, A. B., D. J. Langston u. A. J. Simpson*: J. chem. Soc. [London] 1952, 5044.
45. *Dumas, M. J.*: Ann. Chimie (2) 50, 182 (1832).

46. *Dumas, J.* für *Laurent*: Liebigs Ann. 5, 5 (1833).
47. *Eckert, A.*, u. *S. Loria*: Mh. Chem. 38, 225 (1917).
48. *Fittig, R.*: Liebigs Ann. 153, 265 (1870).
49. — für *E. Büchner*: Chem. Ber. 8, 22 (1875).
50. —, u. *F. Gebhard*: Chem. Ber. 10, 2141 (1877).
51. — — Liebigs Ann. 193, 142 (1878).
52. —, u. *E. Ostermayer*: Liebigs Ann. 166, 361 (1873).
53. —, u. *B. Wackenroder*: Liebigs Ann. 151, 292 (1869).
54. *Flight, W.*, *A. Mayer* u. *Michaelis* für *P. Rasenack*: Chem. Ber. 6, 1401 (1873).
55. *Franch, H. G.*: Angew. Chem. 63, 260 (1951).
56. *Friedman, S.*, *M. L. Kaufman*, *B. D. Blaustein*, *I. Wender* u. *R. E. Dean*: ACS 143rd Meeting, Jan. 1963, Div. Fuel Chem. Preprints 7 (1), 198.
57. *Fritzsche, J.*: Liebigs Ann. 109, 247 (1859).
58. — Zeitschr. f. Chem. (2) 2, 139 (1866).
59. *Ganguli, S. K.*, u. *P. C. Guha*: J. Indian chem. Soc. 11, 197 (1934).
60. *Garden, A.*: Ann. Phil. 15, 74 (1820).
61. *Gattermann, L.*, *A. Kaiser* u. *V. Meyer*: Chem. Ber. 18, 3005 (1885).
62. Gesellschaft für Teerverwertung mbH., DRP 301 079 (1917).
63. *Glick, C. F.*, *A. J. Miskalis* u. *T. Kessler*: Abstracts of Papers, ACS 136th Meeting (1959), 5K.
64. — — — Analytic. Chem. 32, 1692 (1960).
65. *Goldschmiedt, G.*: Mh. Chem. 28, 1091 (1907).
66. *Goldschmiedt, H.*, u. *E. J. Constam*: Chem. Ber. 16, 2976 (1883).
67. *Graebe, C.*: Liebigs Ann. 158, 285 (1871).
68. — für *Glaser*: Chem. Ber. 5, 861 (1872).
69. — für — Liebigs Ann. 167, 131 (1873).
70. —, u. *H. Caro*: Chem. Ber. 3, 746 (1870).
71. — — Liebigs Ann. 158, 265 (1871).
72. —, u. *C. Glaser*: Chem. Ber. 5, 12 (1872).
73. — — Liebigs Ann. 163, 343 (1873).
74. —, u. *C. Liebermann*: Chem. Ber. 3, 742 (1870).
75. — — J. prakt. Chem. (2) 2, 186 (1870).
76. —, *W. Knecht* für *H. Brunch* u. *Vischer*: Chem. Ber. 12, 341 (1879).
77. *Grigoleit, G.*: unveröff. (1954).
78. *Harris, A. S.*: Nature (London) 170, 461 (1952).
79. —, *E. N. White* u. *D. McNeil*: J. appl. Chem. 3, 443 (1953).
80. — — — J. appl. Chem. 6, 293 (1956).
81. *Harzer, A.*: Journal f. Gasbeleuchtung 56, 750 (1913).
82. — Journal f. Gasbeleuchtung 57, 622 (1914).
83. *Helbing, K.*: Liebigs Ann. 172, 281 (1874).
84. *Hofmann, A. W.*: Liebigs Ann. 47, 37 (1843).
85. — Liebigs Ann. 55, 200 (1845).
86. *Hofmann, F.*, u. *L. Boente*: Brennstoff-Chem. 14, 381 (1933).
87. *Hoogewerff, S.*, u. *W. A. van Dorp*: Recueil Trav. chim. Pays-Bas 4, 125 (1885).
88. *Jacobsen, O.*: Chem. Ber. 10, 1009 (1877).
89. — Chem. Ber. 19, 2511 (1886).
90. — Liebigs Ann. 184, 179 (1877).
91. *Jacobsen, E.*, u. *C. L. Reimer*: Chem. Ber. 16, 1082 (1883).
92. *Jantzen, E.*: Habil. Schrift, Hamburg (1932) = *Jantzen, E.*: Dechema Monogr. Nr. 48, Band 5, S. 117 (1932).

93. *Japp, F. R.*, u. *G. Schultz*: Chem. Ber. 10, 1049 (1877).
94. *Jifuku, S.*, *K. Shirai, H. Suzumura* u. *M. Uemura*: Coal Tar (Japan) 8, 214 (1956).
95. *Jones, J. I.*: J. Soc. chem. Ind. 69, 99 (1950).
96. *Jorden, T. J. W.*, u. *G. W. Perold*: Chem. Ber. 86, 991 (1953).
97. *Kaffer, H.*: Chem. Ber. 68, 1812 (1935).
98. *Katona, A.*, *T. Edstrom* u. *T. J. Walsh*: ACS 126th Meeting, Abstracts of Papers 1954, 4K.
99. *Kikkawa, S.*: Technol. Repts. Osaka Univ. 2, 267 (1952).
100. *Kloubek, J.*, u. *V. Ettel*: Collect. czechoslov. chem. Commun. 58, 397 (1963).
101. *Kögler, A.*: Zeitschr. f. Chem., Neue Folge Bd. 1, Heft 9, 277; C. 11, 189 (1866).
102. *Kraemer, G.*, u. *A. Spilker*: Chem. Ber. 23, 78 (1890).
103. — Chem. Ber. 23, 3276 (1890).
104. — Chem. Ber. 29, 552 (1896).
105. —, u. *R. Weissgerber*: Chem. Ber. 34, 1662 (1901).
106. *Kruber, O.*: Gesellschaft für Teerverwertung mbH., DRP 454 696 (1927).
107. — Angew. Chem. 53, 69 (1940).
108. — Brennstoff-Chem. 13, 187 (1932).
109. — Chem. Ber. 53, 1566 (1920).
110. — Chem. Ber. 57, 1008 (1924).
111. — Chem. Ber. 59, 2752 (1926).
112. — Chem. Ber. 62, 2877 (1929).
113. — Chem. Ber. 64, 84 (1931).
114. — Chem. Ber. 65, 1382 (1932).
115. — Chem. Ber. 66, 1653 (1933).
116. — Chem. Ber. 67, 1000 (1934).
117. — Chem. Ber. 69, 107 (1936).
118. — Chem. Ber. 69, 246 (1936).
119. — Chem. Ber. 70, 1556 (1937).
120. — Chem. Ber. 72, 771 (1939).
121. — Chem. Ber. 72, 1972 (1939).
122. — Chem. Ber. 73, 1174 (1940).
123. — Chem. Ber. 74, 1688 (1941).
124. — Chem. Ber. 76, 128 (1943).
125. — Chem. Ber. 82, 199 (1949).
126. —, u. *G. Grigoleit*: Chem. Ber. 87, 1895 (1954).
127. —, u. *H. Lauenstein*: Chem. Ber. 74, 1693 (1941).
128. — Chem. Ber. 81, 221 (1948).
129. —, u. *A. Marx*: Chem. Ber. 71, 2478 (1938).
130. — Chem. Ber. 72, 1970 (1939).
131. — Chem. Ber. 73, 1175 (1940).
132. —, u. *W. Morneweg*: Chem. Ber. 71, 2485 (1938).
133. —, u. *R. Oberkobusch*: Chem. Ber. 84, 826 (1951).
134. — Chem. Ber. 84, 831 (1951).
135. — Chem. Ber. 85, 433 (1952).
136. — Chem. Ber. 86, 309 (1953).
137. —, u. *L. Rappen*: Chem. Ber. 86, 534 (1953).
138. —, u. *A. Raeithel*: Brennstoff-Chem. 32, 243 (1951).
139. — Chem. Ber. 85, 327 (1952).
140. — Chem. Ber. 86, 366 (1953).

141. — — Chem. Ber. 87, 1469 (1954).
142. —, u. L. Rappen: Chem. Ber. 73, 1178 (1940).
143. — — Chem. Ber. 73, 1184 (1940).
144. — — Chem. Ber. 81, 483 (1948).
145. — — FIAT Revue of German Science (1939—1946), Band 36 Präparative organische Chemie, Teil I, S. 291.
146. — u. W. Schade: Brennstoff-Chem. 14, 124 (1933).
147. — — Chem. Ber. 68, 11 (1935).
148. — — Chem. Ber. 69, 1722 (1936).
149. —, u. W. Schmieden: Chem. Ber. 72, 653 (1939).
150. —, u. A. Schmitt: Chem. Ber. 64, 2270 (1931).
151. Ladenburg, A., u. C. F. Roth: Chem. Ber. 18, 47 (1885).
152. — — Chem. Ber. 18, 913 (1885).
153. — Liebigs Ann. 247, 1 (1888).
154. Lang, K. F.: Angew. Chem. 63, 345 (1951).
155. — H. Buffleb u. J. Kalow: Chem. Ber. 95, 1052 (1962).
156. — —, u. E. Schweym: Brennstoff-Chem. 40, 369 (1959).
157. Laurent, M. A.: Ann. Chimie (2) 66, 136 (1837).
158. Liebermann, C. für O. Wih: Chem. Ber. 10, 2221 (1877).
159. Lunge, G., u. J. Rosenberg: Chem. Ber. 20, 127 (1887).
160. Mansfield, C. B.: J. chem. Soc. 1, 244 (1849).
161. — Liebigs Ann. 69, 162 (1849).
162. Messinger, J.: Chem. Ber. 18, 563 (1885).
163. Meyer, V.: Chem. Ber. 16, 1465 (1883).
164. — Chem. Ber. 16, 1624, 2968 (1883).
165. —, u. H. Kreis: Chem. Ber. 17, 787 (1884).
166. Midland Tar Distillers Ltd., Privatmitteilung.
167. Mohler, J.: Chem. Ber. 21, 1006 (1888).
168. Moehrle, E.: Brennstoff-Chem. 13, 6 (1932).
169. — Gesellschaft für Teerverwertung mbH., DRP 447 540 (1926).
170. —, u. H. G. Franck: Brennstoff-Chem. 30, 392 (1949).
171. Nisbet, H. B., u. A. M. Pryde: J. Inst. Fuel 27, 58 (1954).
172. Nölting, E.: Bull. Soc. ind. Mulhouse 54, 461 (1884).
173. — Chem. Ber. 17, 385 (1884).
174. —, u. G. A. Palmar: Chem. Ber. 24, 1955 (1891).
175. Oberkobusch, R.: Chem. Ber. 86, 975 (1953).
176. — unveröff. (1954).
177. Oechsner de Coninck, M.: Bull. Soc. chim. France 41, 249 (1884).
178. Ostermayer, E., u. R. Fittig: Chem. Ber. 5, 933 (1872).
179. Paris, R. A., u. P. Bonny: Angew. Chem. 67, 406 (1955).
180. — — Bull. Soc. chim. 1955, 319.
181. Perold, G. W., u. P. F. A. van Lingen: Chem. Ber. 92, 293 (1959).
182. Pinner, A. für R. Fittig: Chem. Ber. 5, 798 (1872).
183. Preiss, O.: Brennstoff-Chem. 21, 285 (1940).
184. Raeithel, A.: unveröff. (1954).
185. Reingruber, F.: Liebigs Ann. 206, 367 (1881).
186. Roscoe, H. E.: Liebigs Ann. 232, 348 (1886).
187. Runge, F. F.: Annalen der Physik 31, 65, 513 (1834).
188. — Annalen der Physik 32, 308 (1834).
189. Saito, E.: Rev. Inst. franc. Pétrole 2, 227 (1947).
190. Sakabe, T., u. R. Sassa: Bull. chem. Soc. Japan 25, 353 (1952).
191. Schoental, R.: Nature [London] 180, 606 (1957).

192. *Schorlemmer, C.*: Liebigs Ann. 125, 103 (1863).
193. *Schultz, G.*: Chem. Ber. 42, 3613 (1909).
194. *Schulze, K. E.*: Chem. Ber. 17, 842 (1884).
195. — Chem. Ber. 17, 2852 (1884).
196. — Chem. Ber. 18, 497 (1885).
197. — Chem. Ber. 18, 615 (1885).
198. — Chem. Ber. 18, 3032 (1885).
199. — Chem. Ber. 20, 409 (1887).
200. — Liebigs Ann. 227, 143 (1885).
201. *Schwarz, H.*: Chem. Ber. 15, 2201 (1882).
202. *Sielisch, I.*, u. *R. Sandke* für *E. Theobald*: Chem. Ber. 66, 433 (1933).
203. Societe d'Electro-Chimie, d'Electro-Metallurgie et des Acieries Electriques d'Ugine, E. P. 803 366 (1955).
204. *Southworth, M. S.*: Liebigs Ann. 168, 267 (1873).
205. *Steinkopf, G.*: Dissertation, Hamburg (1939).
206. *Stinzenhörf, H.*: Oel u. Kohle 38, 193 (1942).
207. *Stoermer, R.*: Liebigs Ann. 312, 281 (1900).
208. —, u. *J. Boes*: Chem. Ber. 33, 3013 (1900).
209. *Suzumura, H.*: Bull. chem. Soc. Japan 34, 1097 (1961).
210. — Bull. chem. Soc. Japan 34, 1846 (1961).
211. *Tanaka, S.*, *H. Arakawa* u. *K. Yoshimura*: Bunseki Kagaku 5, 145 (1956); C.A. 51, 10031c (1957).
212. *Timmermans, J.*: Bull. Soc. chim. Belgique 29, 227 (1920).
213. The Coal Tar Research Association, unveröff.
214. *Terres, E.*, *F. Gebert, H. Hülsemann, H. Petereit, H. Toepsch* u. *W. Ruppert*: Brennstoff-Chem. 36, 275 (1955).
215. *Turowski, J.*: Dissertation, Hamburg (1939).
216. *Vincent, C.*, u. *B. Delachanal*: Comptes rendus de l'Académie des Sciences 86, 340 (1878).
217. *Vohl, H.*: Dingler's Pol. J. 168, 49 (1863).
218. *Wachendorff, C.*, u. *Th. Zincke*: Chem. Ber. 10, 1481 (1877).
219. *Weger, M.*, u. *A. Billmann*: Chem. Ber. 36, 640 (1903).
220. *Weidel, H.*, u. *B. Pick*: Mh. Chem. 5, 656 (1884).
221. *Weiss, J. M.*, u. *C. R. Downs*: Ind. Engng. Chem. 15, 1022 (1923).
222. *Weißeberger, R.*: Chem. Ber. 36, 754 (1903).
223. — Chem. Ber. 43, 3520 (1910).
224. — Chem. Ber. 52, 370 (1919).
225. — u. *E. Moehrle*: Brennstoff-Chem. 2, 1 (1921).
226. —, u. *O. Kruber*: Chem. Ber. 53, 1551 (1920).
227. *Westbunk, B.*: Brennstoff-Chem. 38, 215 (1957).
228. *Westrop, J. W.*: Naturwissenschaften 49, 280 (1962).
229. *Wieland, H.*, u. *W. Müller*: Liebigs Ann. 564, 199 (1949).
230. *Williams, C. G.*: Edinburgh new philos. Journal (2) 2, 324 (1855).
231. — Liebigs Ann. 108, 384 (1858).
232. — Trans. Roy. Soc. Edin. 21, 377 (1857).
233. *Williamson*: Proc. Roy. Soc. 7, 143 (1854—5).
234. *Williamson, Fairlie*: Liebigs Ann. 92, 319 (1854).
235. *Winterstein, A.*, *K. Schön* u. *H. Vetter*: Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 230, 146 (1934).
236. — — — Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 230, 158 (1934).
237. — — Naturwissenschaften 22, 237 (1934).
238. *Yasui, H.*: Bull. chem. Soc. Japan 33, 1493 (1960).

K. F. Lang und I. Eigen

239. *Zander, M.*, u. *K. Bullik*: unveröff. (1965).
240. —, u. *W. H. Franke*: Chem. Ber. 98, 4033 (1965).
241. —, *H. D. Sauerland* u. *Th. Preising*: Erdöl u. Kohle 19, 502 (1966).
242. *Zerbe, K.*, u. *F. Eckert*: Brennstoff-Chem. 14, 1 (1933).

(Eingegangen am 25. Januar 1966)