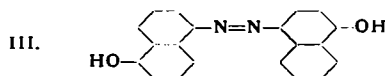
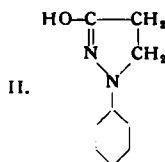
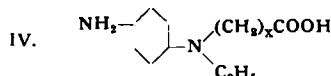


Lumiere aufgestellten und von Kendall verallgemeinerten Entwicklerregel dar, um auch Entwickler wie z. B. 1-Phenyl-pyrazolidon-3 (II) oder Verbindungen wie III²⁾ in diese Regel einzubeziehen.



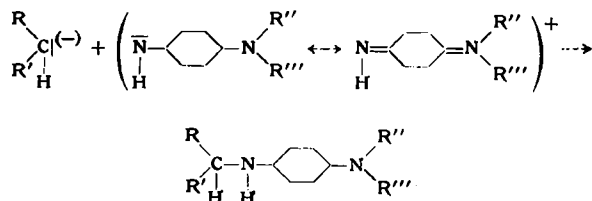
Substituenten in der Farbwirkermolekel wirken im wesentlichen durch die Beeinflussung des einsamen Elektronenpaares am primären Stickstoff und die Möglichkeit der Resonanzstabilisierung der oxydierten Form. Z. B. steigt das Entwicklungsvermögen bei einem Farbwirkler der allgemeinen Formel IV von $x = 1$ bis $x = 5$ an, um dann aus kolloidchemischen Gründen



wieder abzufallen. Die Einführung der elektronenanziehenden COOH-Gruppen bewirkt eine Beanspruchung des einsamen Elektronenpaares am primären Stickstoff im Sinne eines elektrostatischen Feldeffektes, so daß es für den Reduktionsvorgang nicht mehr im vollen Umfang zur Verfügung steht.

Beim Reduktionsvorgang selbst werden stufenweise zwei Elektronen an das Ag-Ion unter gleichzeitiger Dissoziation eines Protons abgegeben und das entstehende positive Chinondiimin tritt beim Kupplungsvorgang in erster Stufe mit dem Carbeniat-Ion der Kupplermolekel in eine Art Ionenbeziehung, aus der sich

Gleichg. 1



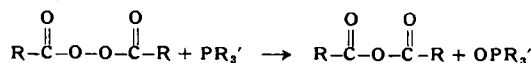
dann unter Einlagerung des einsamen Elektronenpaares des Carbeniat-Ions in die Oktettlücke des primären Stickstoffs die Leukoverbindung des Farbstoffes bildet (Gleichg. 1), die durch weiteren oxydierten Entwickler zum Azomethin oder Indoanilin-Farbstoff oxydiert wird. Der Kupplungsvorgang steht formal in Analogie zur Azokupplung. [VB 542]

Chemisches Kolloquium der Universität Mainz GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden

am 17. Dezember 1958

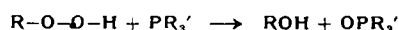
L. HORNER, Mainz: *Dreiwertige phosphor-organische Verbindungen als Hilfsmittel der organischen Chemie.*

Diacylierte Peroxyde werden durch tert. Phosphine in Säureanhydride und Phosphinoxide umgewandelt:



Gemischte Säureanhydride sind nach diesem Verfahren in guter Ausbeute und hoher Reinheit zugänglich.

Alkylhydroperoxyde (auch ungesättigte), werden durch tert. Phosphine bei Zimmertemperatur in inertem Lösungsmittel praktisch quantitativ in die entsprechenden Alkohole überführt:



Dialkylperoxyde und Endoperoxyde lassen sich nach mehrstündigem Erhitzen auf ca. 100°C in die zugehörigen offenen oder cyclischen Äther umwandeln. Der bemerkenswert große Unter-

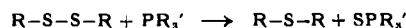
²⁾ B. P. 646376.

schied in der Reaktivität mono- und dialkylierter Peroxyde läßt sich zur Aufklärung von Autoxydationsvorgängen nutzbar machen.

Oxyalkyl-hydroperoxyde und Ozonide liefern in guter Ausbeute die entsprechenden Mono- bzw. Diacarbonyl-Verbindungen.

Persäuren und deren Ester setzen sich mit tert. Phosphinen glatt zu Säuren bzw. Estern um.

Disulfide (vgl. auch die Untersuchungen von A. Schönberg und F. Challenger) reagieren mit tert. Phosphinen wie folgt:



Dibenzoylcystin ergibt glatt Dibenzoyl-lanthionin.

p-Chinon, o-Chinone und p-Chinon-benzolsulf-imin addieren tert. Phosphine zu isolierbaren Enol-phosphonium-betainen, deren Hydrolyse die zugehörigen Dihydro-Verbindungen und Phosphinoxid ergibt. Dibenzoyläthylene (cis und trans) verhalten sich analog.

Auch o-Dinitrobenzol und o-Nitrobenzaldehyd addieren tert. Phosphine. Die isolierbaren Addukte sind innere Salze.

Diazoniumsalze treten mit tert. Phosphinen zu labilen, farbigen Addukten zusammen, welche in Abwesenheit von überschüssigem tert. Phosphin in Stickstoff, Phosphinoxid und die dem Diazoniumsalz entsprechende H-Verbindung zerfallen. (Reduktive Desaminierung).

Mit überschüssigem tert. Phosphin werden Diazoniumsalze in die farblosen, beständigen und gut kristallisierten Arylhydrazyl-phosphoniumsalze überführt, welche bei der Hydrolyse in Arylhydrazine und Phosphinoxid zerfallen. Gegen Reduktionsmittel labile Gruppierungen (z. B. NO₂) bleiben unberührt. Die Umsetzung ist einfach, die Ausbeute an Arylhydrazinen vorzüglich.

Azide setzen sich mit tert. Phosphinen zu Phosphin-iminen um (Staudinger). Diese Reaktion ist zur Einführung prim. Amino-Gruppen geeignet. Über die Stufen der Halogenide, Azide, Phosphin-imine lassen sich in vorzüglicher Ausbeute eine Reihe von Aminosäuren gewinnen. Für die Phosphin-imine wird die polare Strukturformel begründet.

Tert. Phosphine lagern sich spontan an ausreichend polarisierte C-C-Doppelbindungen an (z. B. Vinyliden-dinitril und Derivate). Acrylnitril polymerisiert nach einem anionotropen Mechanismus bereits bei -70 °C. Wasser bewirkt Kettenabbruch; O₂ ist ohne Einfluß. Die Polymeren enthalten pro Kette ein P-Atom.

In einer Reihe von Verbindungen (z. B. Azlaktone, Benzalbarbitursäure u. a.) sind Doppelbindungen durch das Aromatisierungsbestreben (Einbeziehung eines weiteren Elektronenpaares zum Aufbau einer cyclischen Mesomerie) nachbarständiger Ringe so stark polarisiert, daß mit tert. Phosphinen eine Adduktbildung eintritt. Auch Cyclohexadien liefert mit tert. Phosphinen unter geeigneten Bedingungen ein isolierbares Addukt 1:1!

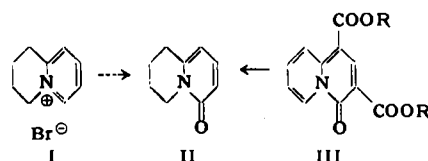
H. [VB 531]

Chemisches Kolloquium der T. H. Braunschweig

am 30. November 1958

F. BOHLMANN, Braunschweig: *Reaktionen von Pyridin-Derivaten.*

Im Hinblick auf eine Synthese des Cytisins wurde die Oxydation von substituierten Pyridiniumsalzen untersucht. Substituenten in β-Stellung lenken den Eintritt der C=O-Gruppe in die Nachbarstellung, α-substituierte Pyridiniumsalze geben keine Pyridone. So konnte das Salz I nicht in das Tetrahydro-chinolizon (II) überführt werden:



Diese Verbindung, die einen Teil der Cytisin-Molekel darstellt, wurde durch partielle Hydrierung, Verseifung und Decarboxylierung von III erhalten. III entsteht durch Kondensation von β-Pyridyl-essigester und Äthoxymethylen-malonester mit Natriumäthylat. Die gleiche Substanz wurde inzwischen auch von V. Boekelheide und J. Lodge¹⁾ durch thermische Kondensation dargestellt. Für die Synthese des Cytisins selbst müßte das Diol IV dargestellt werden. Es zeigte sich jedoch, daß Pyridin-Derivate mit negativen Substituenten in 3- und 5-Stellung bei der Reduk-

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 73, 3681 [1951].