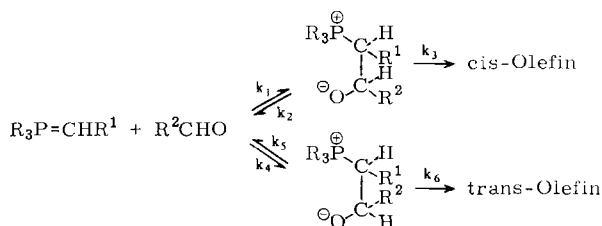


Phosphororganische Verbindungen

Die Division of Organic Chemistry der Internationalen Union für Reine und Angewandte Chemie und die Gesellschaft Deutscher Chemiker veranstalteten vom 20.–22. Mai 1964 in Heidelberg ein Symposium über phosphororganische Verbindungen, d.h. über ein Spezialgebiet der organischen Chemie, das, sowohl aus rein wissenschaftlicher Sicht als auch vom Standpunkt des Industriechemikers beurteilt, immer größere Bedeutung erlangt. In mehr als 60 Vorträgen wurde die zentrale Stellung der Wittig-Reaktion und ihrer Abwandlungen deutlich.

Wittig-Reaktion

Spezielle Aspekte der Olefinsynthese nach *Wittig* behandelte das Referat von *S. Trippett* (Leicester, England). Die Faktoren, die das Verhältnis von cis- zu trans-Olefinen bestimmen, wurden an Hand eines kinetischen Modells diskutiert, das auf der Reversibilität der einleitenden Betainbildung beruht.



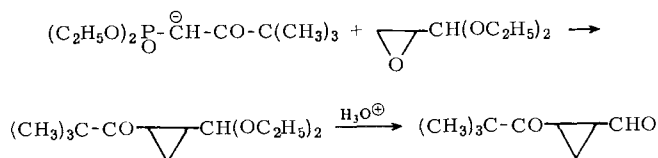
Für das Isomerenverhältnis gilt bei allen Wittig-Reaktionen folgende Gleichung:

$$\frac{cis\text{-Olefin}}{trans\text{-Olefin}} = \frac{k_1 k_3 (k_5 + k_6)}{k_4 k_6 (k_2 + k_3)}$$

Sterisch einheitliche Esterolefinierungen gelangen *W. Grell* und *H. Machleidt* (Bonn), die aus Oxalsäure-diäthylester und dem Anion des Diäthylphosphon-essigsäureäthylesters Äthoxymaleinsäure-diäthylester, dagegen mit dem anionisierten Diäthylphosphon-fluoressigsäureäthylester Fluor-äthoxyfumarsäure-diäthylester erhielten.

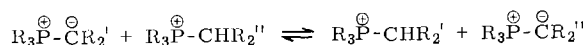
Zur Frage der Gemeinsamkeiten und der Divergenzen bei der praktischen Anwendung der Ylen-Olefinierung und der PO-aktivierten Olefinierung ergab sich aus dem Vortrag von *H. Ertel* und *W. Klink* (Mainz), daß eigentlich nur graduelle Unterscheidungen möglich sind; beide Methoden ergänzen sich gegenseitig: Ylene lassen sich leichter, mit schwächeren Basen herstellen, während die PO-aktivierten Carbanionen stärker protophil und stärker nucleophil sind und dadurch oft ein Arbeiten bei niedrigeren Temperaturen erlauben.

Große präparative Bedeutung kommt einer Dreiringsynthese von *G. Sturtz* und *H. Normant* (Paris, Frankreich) zu, mit der Cyclopropane, die funktionelle Gruppen enthalten, leicht zugänglich werden.

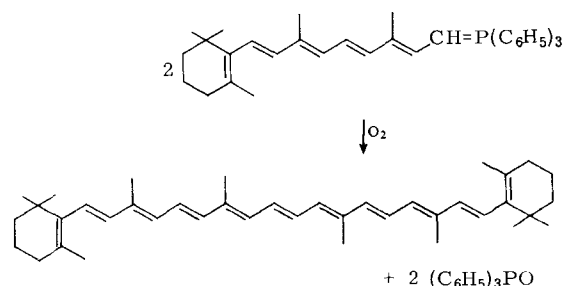


Phosphinalkylene

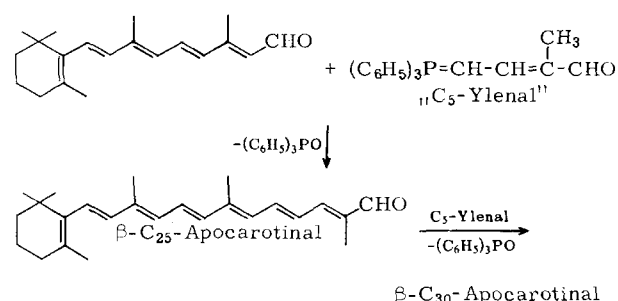
H. J. Bestmann (München) befaßte sich mit der präparativen Anwendung von Phosphinalkylene. Von Bedeutung ist die Tatsache, daß zwischen Phosphoniumsalz und Ylid ein echtes Säure-Base-Gleichgewicht herrscht, wodurch sich das häufige Auftreten von Umylidierungen erklärt.



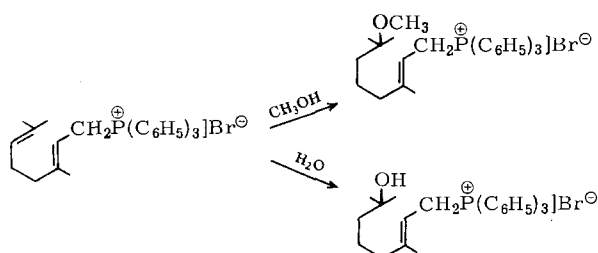
Eine wichtige Umsetzung von Yliden ist die mit Sauerstoff. Triphenylphosphin tritt als Oxyd aus, während sich der Rest des Ylidmoleküls dimerisiert. Als Beispiel wurde die Synthese des Carotins aus Vitamin A genannt.



In diesem Zusammenhang interessierte die Mitteilung einer Arbeitsgruppe um *H. Pommer* (Ludwigshafen), nach der β -C₂₅- und β -C₃₀-Apocarotinale aus Retinen und einem gegen Selbstkondensation bemerkenswert stabilen „C₅-Ylenal“ leicht zugänglich sind:

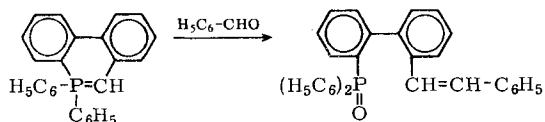


Bei Synthesen von Carotinoiden mit Hydroxy- oder Methoxygruppen traten Schwierigkeiten bei der Einführung der funktionellen Gruppen auf. *J. D. Surmatis* (Nutley, N.J., USA) zeigte, daß Wasser und Methanol leicht an (3,7-Dimethyl-2,6-octadienyl)-triphenylphosphoniumbromid mit hohen Ausbeuten angelagert werden kann:

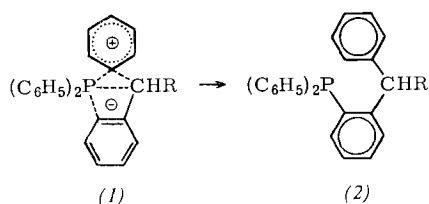


Der Austausch von Wasserstoffatomen in α -Stellung zu einem positivierten Phosphor gegen Deuterium unter schwach basischen Bedingungen führt nach *M. Schlosser* (Heidelberg) zu deuterierten Phosphoniumsalzen, aus denen nach Ylid-Bildung durch Wittig-Reaktionen selektiv deuterierte Verbindungen verschiedener Stoffklassen erhältlich sind.

Einen Phosphorheterocyclyus mit der Ylid-Bindung innerhalb eines konjugierten Doppelbindungssystems stellten *E. A. Cookson* und *P. C. Crofts* (Manchester, England) mit dem 9,9-Diphenyl-9-phosphaphenanthren vor. Der aromatische Charakter dieses Systems ist jedoch recht wenig ausgeprägt, was sich unter anderem darin ausdrückt, daß normale Wittig-Reaktionen möglich sind:

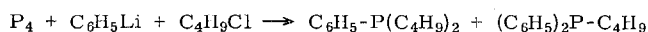
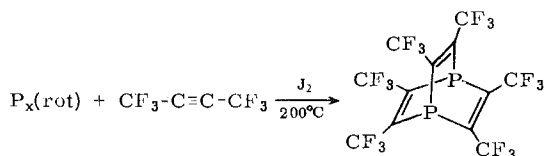
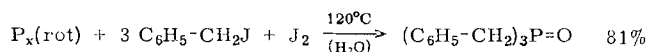


E. Zbiral (Wien, Österreich) fordert für die Reaktion von Dehydrobenzol mit Phosphinmethylenen zu (2) einen cyclischen Übergangszustand (1), aus dem heraus elektrophile Phenylwanderung erfolgt.



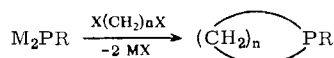
Phosphine

Das älteste Teilgebiet der phosphororganischen Chemie ist das der Phosphine. Aus *M. Graysons* (Stamford, Conn., USA) Zusammenfassung der Synthesemöglichkeiten mit elementarem Phosphor sollen folgende Beispiele die Variationsbreite andeuten:

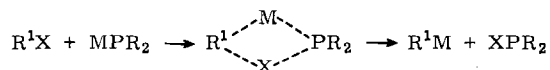


Reaktionen spezieller Phosphinabkömmlinge wie der Metallphosphide waren Inhalt des Berichtes von *K. Issleib* (Halle). Die glatte Spaltung von aryl-substituierten Phosphinen mit Alkalimetallen zu Alkali-aryl- und -alkylphosphiden ist als Ausgangspunkt für Phosphinsynthesen von erheblicher Bedeutung. Als Mechanismus wird der Elektronenübergang vom Metall zum energetisch tiefsten freien π -Molekülorbital des Aromaten vorgeschlagen. Drei Reaktionsmöglichkeiten bestehen:

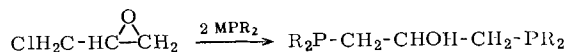
1. Substitution:



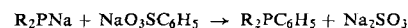
2. Austausch, wobei ein Vierzentren-Übergangszustand wie bei den Halogen-Metall-Austauschreaktionen an Kohlenstoff-Verbindungen diskutiert wird:



3. Addition: Im hier gegebenen Beispiel tritt zuerst Substitution des Halogens, dann Ringöffnung des Epoxyds ein.



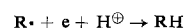
Schwierigkeiten, die bei Synthesen mit Metallphosphiden durch die mangelhafte Reinheit einiger Halogenderivate auftreten, konnten *H. Zorn*, *H. Schindlbauer* und *H. Hagen* (Wien, Österreich) durch die Ausweitung der Reaktion auf arylsulfonsaure Salze umgehen:



Aus den Abhandlungen von *H. Hartmann* und *W. Reiß* (Braunschweig) sowie von *W. Voskuil* (Utrecht, Niederlande) ging hervor, daß Phosphine mit einer oder mehreren Äthynylgruppen bemerkenswert wenig nucleophil sind. Selbst unter energischen Bedingungen ist keine Oniumsalz-Bildung möglich. Addition von Sauerstoff, Schwefel und Chlor verläuft dagegen in vielen Fällen glatt.

Einen Beitrag zur Reduktion von tertiären Phosphinoxyden lieferten *H. Fritzsche*, *U. Hasserodt* und *F. Korte* (Schloß Birlinghoven/Siegburg) mit der Einführung von Silanen als Reduktionsmittel. Sie konnten sowohl mit Mono-, Di- und Triphenylsilan als auch mit Trichlorsilan ausgezeichnete Ausbeuten an tertiärem Phosphin erzielen. Die treibende Kraft der Umsetzungen ist die Bildung der Si-O-Bindungen.

Stereochemische Gesichtspunkte der Phosphin-Chemie behandelte der Vortrag von *L. Horner* (Mainz). Die Reduktion von Phosphoniumsalzen an der Quecksilber-Kathode, mechanistisch wahrscheinlich als Einelektronenübergang gemäß



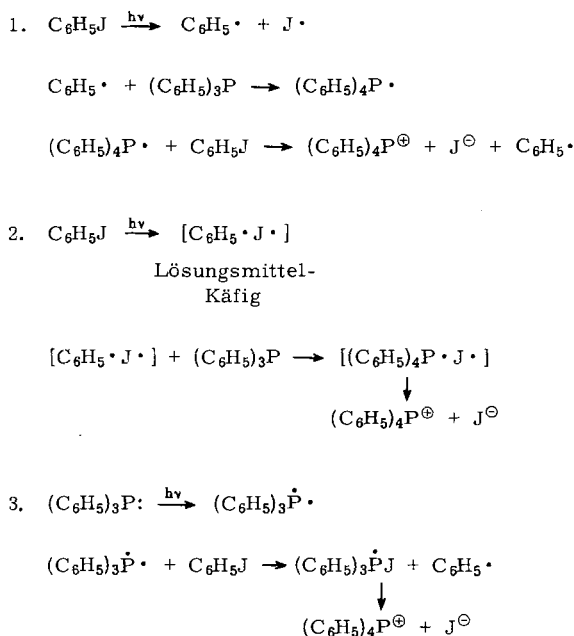
zu deuten, führt zu tertiären Phosphinen. Eine Haftfestigkeitsreihe zeigt, daß der Benzylrest am leichtesten abgespalten wird. Darauf beruht eine Methode zur Darstellung optisch aktiver Phosphine bei der aus optisch aktiven Phosphoniumsalzen mit einem Benzylrest und weiteren drei verschiedenen Gruppen der Benzylrest herausreduziert wird. Die Rückquaternierung der so erhaltenen optisch aktiven Phosphine, die Phosphoniumsalze mit unverändertem Drehwert ergibt, zeigt, daß die Konfiguration bei der kathodischen Reduktion erhalten bleibt.

Die Halbwertszeiten der Racemisierung betragen bei 130 °C etwa 5 Stunden; die Aktivierungsenergien der Racemisierung streuen um 30 kcal/Mol. Es konnte gezeigt werden, daß die Umwandlungen der Phosphine in Oxyde, Sulfide und Imine unter Erhaltung der Konfiguration verlaufen. Auch bei der Wittig-Reaktion bleibt die optische Aktivität erhalten.

Phosphoniumsalze

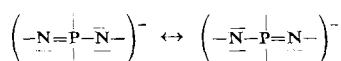
Phosphoniumsalze sind wichtige Zwischenstufen auf dem Weg zu fünfwertigen Phosphorverbindungen. *G. Wittig* und *H. Matzura* (Heidelberg) erhielten bei der Umsetzung von Triphenylphosphin mit Dehydrobenzol nach Protonierung des intermediären o-Lithiumphenyl-triphenylphosphoniumsalzes mit Fluoren Tetraphenylphosphoniumsalz. Durch Reaktion mit Methyljodid konnte die Intermediärstufe auch o-methyliert werden. Diese, mit der nucleophilen Anlagerung des Phosphins an die elektrophile Dreifachbindung des Dehydroaromaten erklärte Reaktion, ließ sich zum Aufbau asymmetrischer Phosphoniumsalze verwenden.

Durch Photolyse von Arylhalogeniden in Gegenwart von Phosphinen oder Phosphiten entstehen nach *C. E. Griffin* (Pittsburgh, Pa., USA) Phosphoniumsalze bzw. Phosphonate. Drei Möglichkeiten eines radikalischen „nicht-Kettenmechanismus“ wurden diskutiert:



Aus UV-spektroskopischen Untersuchungen von *G. P. Schiemenz* (Mülheim/Ruhr) geht hervor, daß der Phosphonium-Phosphor als Substituent am Phenylrest eine Sonderstellung einnimmt. Während er gegenüber einem anderweitig nicht substituierten Phenylrest keinen M-Effekt zeigt, übt er an einem p-Dimethylaminophenyl-Rest einen (–M)-Effekt von beachtlicher Größe aus.

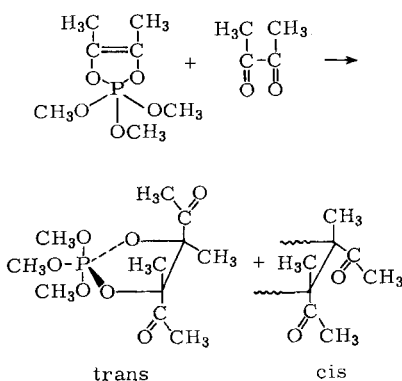
Ebenfalls hauptsächlich aus spektroskopischen Daten leitete *H. Bock* (München) eine Konjugationsbehinderung durch vierbindigen Phosphor (+5) ab. So zeigt beispielsweise das System $\left(\text{--}\ddot{\text{N}}=\text{P}(\text{--})\text{--}\ddot{\text{N}}\text{--} \right)^-$ eine unveränderte P=N-Valenzschwingung, was gegen ein Umlappen des Phosphor/Stickstoff-Gerüsts gemäß



spricht.

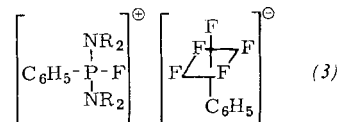
Verbindungen des fünfwertigen Phosphors

Mit dem Referat von *F. Ramirez* (New York, USA) über cyclische Pentaalkoxy-phosphorane war eine Einführung in das Gebiet der Verbindungen des fünfwertigen Phosphors gegeben. Die durch Reaktion von 1,2-Diketonen mit Trialkylphosphiten erhältlichen Phosphorane können mit verschiedenen Carbonylverbindungen zu neuen Pentaalkoxy-phosphoranen umgesetzt werden. Ein Beispiel zeigt das Reaktionsschema:

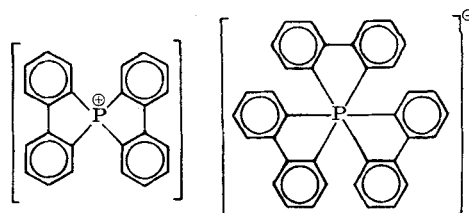


Es entstehen immer Gemische von Isomeren, deren Identifizierung nach der Trennung vor allem mit Hilfe der NMR-Spektroskopie gelang. Cyclische Phosphorane der genannten Art zeigen im ^{31}P -Spektrum positive chemische Verschiebungen in der Größenordnung von 50 ppm, was auf eine starke Abschirmung des Phosphors schließen läßt. Die Koppelungskonstante zwischen Phosphor und den benachbarten Protonen hängt sehr von der Konformation der Ringe ab und läßt daher Rückschlüsse auf deren Stereochemie zu. Austauschversuche mit H_2^{18}O führten unter Hydrolyse der nicht-cyclischen Alkoxy-Gruppen zu cyclischen Phosphorsäureestern mit außerhalb des Ringes stehendem ^{18}O .

Weitere Ergebnisse zum Bau von Phosphoranen teilte *R. Schmutzler* (Cambridge, England) mit. Die NMR-spektroskopischen Daten (^{19}F) von Fluorphosphoranen des Typs R_3PF_2 , R_2PF_3 lassen sich mit der trigonal-bipyramidale Struktur vereinbaren. Das ^{31}P -NMR-Spektrum gestattete auch die Formulierung der Verbindung (3) als „Onium-At“-Komplex:



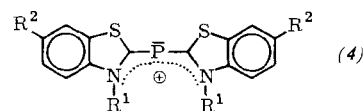
Einen ersten Vertreter des mit sechs Arylresten koordinierten Phosphors stellte *D. Hellwinkel* (Heidelberg) mit dem Spiro-bisbiphenylphosphonium-trisbiphenylphosphat vor, dessen Spaltung mit NaJ zu Spiro-bisbiphenylphosphoniumjodid und Natriumtrisbiphenylphosphat führte. Reaktion des Spirojodids mit Methyl- und Butyllithium ergab stabile Alkyl-tetraaryl-phosphorane.



Ebenfalls Probleme des fünfbindigen Phosphors beinhaltet das Referat von *D. Seyferth*, *J. K. Heeren*, *M. A. Eisert* und *J. S. Fogel* (Cambridge, Mass., USA). Reaktionen verschiedener Phosphoniumsalze mit Aryl- und Alkyl-Lithium-Verbindungen lassen Tetraaryl-alkylphosphorane als Zwischenstufen recht wahrscheinlich werden. Beispielsweise lieferte die Umsetzung von Tetraphenylphosphonium-bromid mit Vinyl-Lithium hohe Ausbeuten an Styrol und Triphenylphosphin, was am einfachsten durch direkten Angriff am P-Atom über ein Phosphoran als Zwischenstufe erklärt wird.

Bindungsarten

Daß auch die Chemie des dreibindigen Phosphors noch überraschende Neuigkeiten zu bieten hat, dokumentierten *K. Dimroth* und *P. Hoffmann* (Marburg/Lahn) an einer neuen Klasse von Cyaninfarbstoffen (4). Die Ähnlichkeit der Elektronenspektren dieser Verbindungen mit denen analoger Aza- und



Methincyanine spricht für das angeführte neuartige Bindungssystem des Phosphors. Die beobachtete chemische Verschiebung des ^{31}P -Resonanzsignals von –26,05 ppm ist bislang ohne Analogie.

Die bisherigen theoretischen Erkenntnisse der phosphororganischen Chemie erläuterte *R. F. Hudson* (Genf, Schweiz) in seiner Abhandlung über Probleme der chemischen Bindung in Phosphorverbindungen. Danach ist die Phosphorchemie im wesentlichen eine Chemie heteropolarer σ -Bindungen. Im Gegensatz zu analogen Stickstoffverbindungen kennt man beim Phosphor keine stabilen $p\pi-p\pi$ -Bindungen. Die beim ungeladenen P-Atom diffusen d-Orbitale sind nicht zur Überlappung mit $p\sigma$ - oder $p\pi$ -Orbitalen fähig. Erst die durch eine formale positive Ladung bewirkte Konzentration der 3d-Orbitale kann zu Überlappungen Anlaß geben. Sowohl die kleinen Abstände in Phosphinoxyden und -sulfiden als auch die großen Bindungsenergien derartiger Substanzen deuten auf eine $d\pi-p\pi$ -Beteiligung hin. Chemische Hinweise auf solche

Bindungsfunktionen können aus den Stabilitäten und Farben reiner Phosphinmethylen erschlossen werden.

$d\sigma-p\sigma$ -Bindungen hingegen werden zur Erklärung der Stabilitäten von Verbindungen mit höherer Koordination des Phosphors angenommen. Hier gilt das Interesse vornehmlich der Stereochemie des fünffach koordinierten Phosphors. Alle Anzeichen deuten darauf hin, daß der energetische Unterschied zwischen der trigonal-bipyramidalen und der tetragonal-pyramidalen Struktur nur gering ist. Elektronegative Substituenten stabilisieren $P(V)$ -Verbindungen, da hier Resonanzhybride gemäß: $PX_5 \leftrightarrow PX_4^+X^-$ möglich werden. Folgende Liganden-Elektronegativitätsreihe verdeutlicht die Befunde:

PPh_3	PBr_5	PCl_5	$P(OR)_5$	PF_5	
2,8	2,8	3,0	3,5	4,0.	[VB 827]

Kolloquium zu Ehren von H. Bredereck

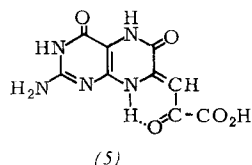
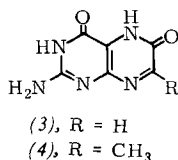
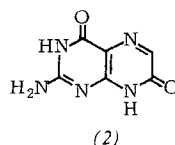
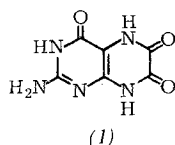
Am 29. Mai fand in Stuttgart ein Kolloquium aus Anlaß des 60. Geburtstags von Professor *Hellmut Bredereck* statt.

Aus den Vorträgen:

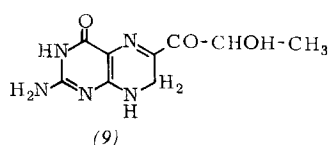
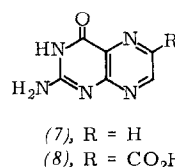
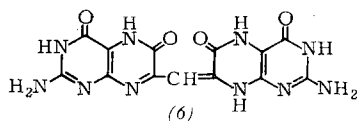
Neues über natürliche Pteridine

W. Pfeleiderer, Stuttgart

Die bekanntesten Flügelpigmente der Schmetterlinge aus der Familie der Pieriden sind das farblose Leukopterin (1) und Isoxanthopterin (2), das gelbe Xanthopterin (3) und Chrysopterin (4) sowie das orangefarbene Erythropterin (5).



Die Feststellung, daß reines Erythropterin orange ist, die auf Java und Ceylon fliegende Pieride *Appias nero* jedoch intensiv rote Flügel besitzt, bildete den Ausgangspunkt für eingehende Untersuchungen über die Inhaltsstoffe tropischer und einheimischer Schmetterlingsflügel. Es wurde gefunden, daß die kräftige Pigmentierung des *Appias nero* auf die Gegenwart des dunkelroten Pterorhodins (6) zurückgeht.



Als weitere Komponenten wurden erstmals aus Flügeln von *Appias nero* auch das Pterin (7) und die Pterin-6-carbonsäure (8) isoliert. Ferner gelang es, eine sehr labile, gelb fluoreszierende Substanz von den übrigen Pteridinen abzu-

trennen, stark anzureichern und schließlich als Sepiapterin (9) zu identifizieren. Darüberhinaus sind weitere blau fluoreszierende Produkte nachweisbar, die allerdings auf Grund ihrer geringen Konzentrationen noch nicht in Substanz gefaßt werden konnten. Fluoreszenz und R_f -Werte deuten darauf hin, daß es sich um 6-Polyhydroxyalkylpterine handelt.

Diese Verbindungen und (9) sind wahrscheinlich Zwischenprodukte bei der Umwandlung der als Pteridin-Vorstufen fungierenden Purine in die Flügelpigmente und stützen damit das von *Weygand* und Mitarbeitern vorgeschlagene Biogeneschema.

In der südamerikanischen Pieride *Catopsilia argente* und dem Aurorafalter *Euchloe cardamines* wurden ebenfalls Pterin und Sepiapterin nachgewiesen.

Die chromatographische Trennung der Pigmente des Zitronenfalters ergab, daß das 1936 hieraus isolierte Chrysopterin (4) kein natürlicher Schmetterlingsfarbstoff, sondern ein Hydrolyseprodukt des im Discoidalfleck lokalisierten Erythropters ist.

Asymmetrische Induktion bei der Synthese von Aminosäuren nach der Passerini-Ugi-Reaktion

H. Herlinger, D. Rücker und H. Kleimann, Stuttgart

In Gegenwart asymmetrisch induzierender Komponenten, z.B. optisch aktiver Carbonylverbindungen oder primärer Amine, führt die Ugi-Variante der Passerini-Reaktion [1, 2] zu optisch aktiven Aminosäurederivaten. Eine konformationsbedingte Differenz der freien Aktivierungsenergie der diastereomeren Übergangszustände von 0,7–1 kcal/Mol führt bei asymmetrischer 1.3-Induktion mit D-(+)- α -Phenyläthylamin im System Isobutyraldehyd/Benzoesäure/tert.-Butylisocyanid bei -70°C und einer Konzentration der Komponenten in Methanol von je 1 Mol/kg (Reaktionsbedingungen A) zur überwiegenden Bildung des L-(+)-Valinderivates (1). Bei 0°C und einer Konzentration von 0,1 Mol/kg (Reaktionsbedingungen B) erhält man dagegen überwiegend das D-(–)-Valinderivat (2).

Nach diesem Syntheseprinzip erhält man mit n-Butyraldehyd und L-(–)- oder D-(+)-Phenyläthylamin unter den Reaktionsbedingungen A die D-(–)- bzw. L-(+)-Norvalinderivate (3) und (5). Unter den Reaktionsbedingungen B entstehen überwiegend die L-(+)- bzw. D-(–)-Norvalinderivate (4) und (6). In einer kombinierten asymmetrischen 1.2- und 1.3-

[1] *I. Ugi* u. *K. Offermann*, Angew. Chem. 75, 917 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 624 (1963); *I. Ugi*, Angew. Chem. 74, 9 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 8 (1962).

[2] *I. Ugi, K. Offermann* u. *H. Herlinger*, Angew. Chem. 76, 613 (1964).