

wurde das Verhalten von α -monofunktionellen Methylphosphon- oder -phosphinsäureestern mit dem Ziel einer (P-C + P)-Verknüpfung geprüft. α -Metallierte (Na, Na/K, MgOC_2H_5 , MgCl) Phosphon- oder Phosphinsäureester ließen sich in einigen Fällen acetylieren. Umsetzungen mit Esterchloriden verschiedener Säuren des Phosphors führten dagegen nicht zu den gewünschten Verbindungen.

Michaelis-Arbusow- oder Michaelis-Becker-Reaktionen von α -Halogenmethyl-phosphon- oder -phosphinsäure-alkylestern mit Verbindungen mit dreibindigem Phosphor führten zu Produkten, die bei nucleophilem Angriff (a) auf das α -C-Atom und (b) auf die Esteralkylgruppe zu erwarten sind. Im Falle der Arbusow-Reaktion von Jodmethyl-äthylphosphinsäure-äthylester mit Äthanphosphonigsäure-diäthylester entstanden zwischen 180–200 °C im Sinne von (a) 69,9 % Methylen-bis-(äthylphosphinsäure-äthylester) und durch Einwirkung des bei (a) freiwerdenden Äthyljodids sowie gemäß (b) erhebliche Mengen Diäthylphosphinsäure-äthylester. Bei Michaelis-Becker-Reaktionen mit α -Halogenmethyl-alkyl- (oder -aryl-) -phosphinsäuren spielt darüber hinaus die Natur der am Phosphoratom gebundenen Alkyl- oder Arylsubstituenten eine Rolle. Positive Substituenten fördern eine Ablösung des Halogens als Anion im Sinne von (a) und hemmen die Reaktion (b). Negative Substituenten steigern das Alkylierungsvermögen der Ester (Reaktion b) und hemmen Reaktion (a). Äthoxygruppen wirken auf Grund ihres (+M)-Effektes der Positivierung der Nachbargruppen durch die P=O-Gruppe entgegen. Während aromatisch substituierte Verbindungen in keinem Falle in gewünschter Weise reagierten, wurden bei der Umsetzung von Chlormethyl-äthylphosphinsäure-äthylester mit Natriumdiäthylphosphit 60,9 % Äthyl-(O,O-diäthylphosphonyl)-methylphosphinsäure-äthylester erhalten.

Lösungsmiteleinflüsse auf die Stereospezifität der Halogenaddition an cis- und trans-Stilben

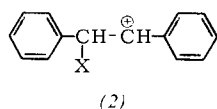
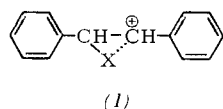
G. Heublein, Jena

Das IR-spektroskopisch ermittelte Produktverhältnis der Diastereomeren bei der Halogenaddition an cis- und trans-Stilben wird als Maß für die Stereospezifität der Reaktion betrachtet.

In unpolaren Lösungsmitteln bildet sich ein Halonium-Ion (1), das durch teilweisen intramolekularen Ladungsausgleich stabilisiert wird. Die Reaktion verläuft daher weitgehend stereospezifisch unter trans-Addition.

In polaren Lösungsmitteln wird die ionische Zwischenstufe als Carbonium-Ion (2) durch Solvatisierung stabilisiert. Damit ist auf der Zwischenstufe eine innere Rotation möglich und das Endprodukt der Addition wird durch die sterisch günstigste Konformation der Zwischenstufe bestimmt. Im vorliegenden Falle ist dies die zur meso-Form führende Konformation mit fernstehenden Phenylringen.

Untersuchungen der Chloraddition mit Dichlorjodbenzol zeigen, daß Chlor (im Gegensatz zu Brom) bereits im unpolaren Lösungsmittel kaum ein Halonium-Ion (1) bilden kann, so daß mit trans- und cis-Stilben bevorzugt meso-Dichlorstilben entsteht.

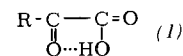


Addiert man JCl an trans-Stilben, so entsteht in unpolaren und polaren Lösungsmitteln ausschließlich erythro-Jodchlorstilben, woraus auf die Bildung eines Jodonium-Ions (1) geschlossen werden kann.

Intramolekulare Säurekatalyse bei der Jodierung von Ketosäuren. Nachweis der Existenz von Protonenchelaten in wäßriger Lösung

G. Hübner, Halle

Während die Halogenierung von Ketoverbindungen im allgemeinen durch Säuren katalysiert wird, ist die Geschwindigkeit der Jodierung von α -Ketosäuren von der Wasserstoffionenkonzentration unabhängig [1]. Es lag nahe, eine intramolekulare Wechselwirkung zwischen Carboxygruppe und Carbonylgruppe anzunehmen, zumal Protonenchelate vom Typ (1) in unpolaren Lösungsmitteln und im Gaszustand



nachgewiesen werden konnten [2]. Zur Trennung des induktiven Einflusses der Carboxygruppe von den Wasserstoffbrücken-Wechselwirkungen wurden aromatische Verbindungen untersucht, die in ihrer Struktur den α -Ketosäuren ähneln, deren p-Isomere aber nur eine Fernwirkung der Carboxy- oder Hydroxygruppe auf die Carbonylgruppe zulassen. Die Messungen ergaben, daß bei o-Hydroxyacetophenon, o-Acetophenoncarbonsäure und o-Propiophenoncarbonsäure die Jodierungsgeschwindigkeit von der Säurekonzentration unabhängig ist, während sie bei p-Hydroxyacetophenon und p-Acetophenoncarbonsäure der Säurekonzentration proportional ist. Daraus folgt, daß Protonenchelate auch in wäßriger Lösung existieren und den Angriff der Carbonylgruppe durch Protonen blockieren. Wahrscheinlich ist für solche Wechselwirkungen eine bestimmte Acidität der Hydroxygruppe Voraussetzung, denn Phenylacetoin verhält sich wie ein einfaches Keton, obwohl spektroskopisch in unpolaren Lösungsmitteln Protonenchelate nachweisbar sind. Auch einige physiologisch wichtige Verbindungen, z. B. Brenztraubensäure, α -Ketobuttersäure und α -Ketoglutarsäure, liegen beim Eigen-pH in wäßriger Lösung als Protonenchelate vor.

Thiocarbamoylphosphine

K. Issleib und G. Harzfeld, Halle

Das Entstehen der Thiocarbamoylphosphine ist sowohl von der Nucleophilie des eingesetzten prim. oder sek. Phosphins als auch vom induktiven Einfluß der organischen Reste der Isothiocyanate abhängig. Arylsenföle reagieren mit sek. aliphatischen und aromatischen Phosphinen zu Thiocarbamoylphosphinen $\text{R}_2\text{P}-\text{C}(\text{S})-\text{NHR}'$. Alkylisothiocyanate hingegen setzen sich nur mit den stärker nucleophilen aliphatischen oder cycloaliphatischen sek. Phosphinen zu den entsprechenden Thiocarbamoylphosphinen um, während das weniger nucleophile Diphenylphosphin lediglich mit Methylisothiocyanat reagiert. Erst die Verwendung der Alkaliphosphide MPR_2 ermöglicht in universeller Weise eine Umsetzung mit verschieden substituierten Alkylisothiocyanaten. Bei hydrolytischer Aufarbeitung der Reaktionsgemische erhält man N-Alkyl-thiocarbamoylphosphine $\text{R}_2\text{P}-\text{C}(\text{S})-\text{NHR}'$ mit $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ -, C_6H_{11} -, C_2H_5 - und $\text{R}' = \text{CH}_3$ -, C_2H_5 -, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2$ -.

Im Gegensatz zu den N-Aryl-thiocarbamoylphosphinen bilden die N-Alkyl-Derivate bei der Oxydation die P-Oxyde oder mit Schwefel die P-Sulfide $\text{R}_2\text{P}(\text{S})-\text{C}(\text{S})-\text{NHR}'$.

Diese Reaktionen lassen einen starken Einfluß der am Stickstoff gebundenen Reste auf die Reaktionsfähigkeit des freien Elektronenpaares des P-Atoms erkennen, während die Reste

[1] A. Schellenberger u. G. Hübner, Chem. Ber. 98, 1938 (1965).

[2] A. Schellenberger u. G. Oehme, Z. physik. Chem. 227, 112 (1964); A. Schellenberger, W. Beer u. G. Oehme, Spectrochim. Acta 21, 1345 (1965).