

der Reaktionsmischung mit Wasser, Abdampfen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus Essigester/Petroläther rein erhalten werden.

Diese Verbindungen reagieren, wie für (8a) und (8c) gezeigt wurde^[3], bei zweistündigem Erwärmen (95 °C) mit Aminosäuren in Dioxan/0,5 M Na₂CO₃-Lösung (2:1) zu Alkoxy-carbonylamino-säuren, die durch Eindampfen der Lösung im Vakuum, Einstellen des pH-Wertes auf 3, Extrahieren mit Essigester und Abdampfen des Lösungsmittels mit hohen Ausbeuten erhalten werden. Ebenso reagiert (8d). Die präparativ besonders wichtigen BOC-Aminosäuren lassen sich so bequemer als über das BOC-Hydrazid darstellen.

Eingegangen am 28. März und 21. April 1967 [Z 497]

[*] Doz. Dr. H. Groß

Institut für organische Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
X 1199 Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee 5

Dipl.-Chem. L. Bilk
Forschungsabteilung des VEB Berlin-Chemie
X 1199 Berlin-Adlershof, Glienicke Weg 180

[1] W. Rittel, B. Iselin, H. Kappeler, B. Riniker u. R. Schwyzer, *Helv. chim. Acta* 40, 618 (1957).

[2] G. W. Anderson, J. E. Zimmermann u. F. M. Callahan, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 1839 (1964). — Fp = 116–117 °C, $[\alpha]_D^{25} = -25,1^\circ$.

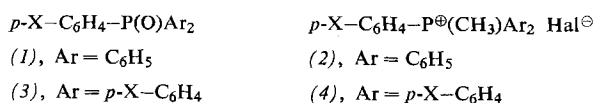
[3] M. Frankel, D. Ladkany, G. Gilon u. Y. Wolman, *Tetrahedron Letters* 1966, 4765.

Spektroskopische Substituentenkonstanten phosphorhaltiger Gruppen^[1]

Von G. P. Schiemenz^[*]

Die spektroskopische Konstante $\delta\lambda_0$ der Doub-Vandenbelt-Gleichung (a)^[2] beschreibt näherungsweise den mesomeren Effekt eines Substituenten. Für den Phosphinyl- und Phosphonium-Phosphor in den Dimethylanilinen (1a) bis (4a) errechnen sich aus der Lage der Hauptbande im vorgeschriebenen Solvens Wasser^[2] mit Gl. (a) und mit $\delta\lambda_0^N(\text{CH}_3)_2 = 62,1$ ^[3] $\delta\lambda_0$ -Werte von 41,1 bis 42,0 bzw. 44,5 bis 45,7, was auf einen –M-Effekt etwa wie bei der Cyan- und Carboxylat-Gruppe ($\delta\lambda_0 = 43,9$ bzw. 44,7^[2]) hinweist. Diese aus den Spektren weniger Verbindungen gewonnenen Werte sind jedoch nicht sehr sicher.

Zuverlässigere Werte sollten wie bei den Hammett-Konstanten^[4] durch Ausgleichsrechnung an einer Reihe systematisch mit +M-Gruppen substituierten Phosphinoxiden und Phosphoniumsalzen zugänglich sein. Die monofunktionellen Derivate (1) und (2) kamen hierfür nicht in Betracht, weil namentlich bei „elektronisch schwachen“ Substituenten X die Absorption des Restes $p\text{-X-C}_6\text{H}_4$ von der der beiden Phenylgruppen überdeckt wird^[5]. Diese Störung entfällt bei den trisubstituierten Verbindungen (3) und (4). Bei ihnen bleibt zwar innerhalb der Reihen (3) und (4) der als Substituent der Verbindungen $\text{X-C}_6\text{H}_5$ betrachtete Rest -P(O)Ar_2 bzw. $\text{-P}^+(\text{CH}_3)\text{Ar}_2$ nicht gleich, jedoch hatten wir früher gefunden^[3,5], daß die Absorption eines $p\text{-X-C}_6\text{H}_4$ -Restes von der Gegenwart selbst „elektronisch starker“ Substituenten an den weiteren aromatischen Ringen nur geringfügig abhängt.



Bei einer graphischen Auftragung von $\delta\lambda_0$ der Substituenten X gegen λ_{max} der Hauptbande der Verbindungen (3) und (4) ordnen sich die Meßpunkte jeweils längs einer Geraden, von der lediglich die Punkte der Phenolate – wohl wegen der Häufung geladener Substituenten^[2] – nennenswert abweichen. Die übrigen Werte geben nach der Approximation über die kleinsten Fehlerquadrate die „ausgezeich-

neten“^[4] Gleichungen (b) und (c) und damit $\delta\lambda_0^{\text{PO}} = 40,0$ (bei $\lambda_0 = 183,1 \text{ m}\mu$) und $\delta\lambda_0^{\text{P}^+\text{CH}_3} = 47,1$ (bei $\lambda_0 = 175,9 \text{ m}\mu$). Bei Normierung auf $\lambda_0 = 180 \text{ m}\mu$ ^[2] folgen $\delta\lambda_0^{\text{PO}} = 43,1$ und $\delta\lambda_0^{\text{P}^+\text{CH}_3} = 43,0$.

$$\lambda_{\text{max}} = (\delta\lambda_0' \cdot \delta\lambda_0'')/k + \lambda_0 \quad (\text{a})$$

($\delta\lambda_0'$, $\delta\lambda_0''$ spektroskopische Substituentenkonstanten,
 $k = 24,05$, $\lambda_0 = 180 \text{ m}\mu$)

$$\lambda_{\text{max}} = 1,661 \cdot \delta\lambda_0^{\text{PO}} + 183,1 \quad (\text{b})$$

($r = 0,995$, $s = \pm 2,5 \text{ m}\mu$)

$$\lambda_{\text{max}} = 1,959 \cdot \delta\lambda_0^{\text{P}^+\text{CH}_3} + 175,9 \quad (\text{c})$$

($r = 0,998$, $s = \pm 1,8 \text{ m}\mu$)

X	$\delta\lambda_0^X$	Phosphinoxid		Phosphoniumsalz		
			$\lambda_{\text{max}} (\text{m}\mu)$ in H ₂ O		Hal	$\lambda_{\text{max}} (\text{m}\mu)$ in H ₂ O
(CH ₃) ₂ N	62,1 [3]	(1a)	286	(2a)	J	295
(CH ₃) ₂ N	62,1 [3]	(3a)	288,5	(4a)	J	298
⊖O	55,0 [2]	(3b)	266	(4b)	Cl	271
H ₂ N	50,0 [2]	(3c)	263			
CH ₃ O	36,8 [2]	(3d)	244	(4d)	J	247
HO	36,1 [2]	(3e)	242	(4e)	Cl	246
CH ₃	29,6 [2]	(3f)	231,5	(4f)	J	231,5
Cl	29,3 [2]	(3g)	235,5	(4g)	J	235,5
H	24,05 [2]	(3h)	222,5	(4h)	Br	224

Eingegangen am 3. April 1967 [Z 483]

[*] Dr. G. P. Schiemenz

Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

[1] Vorgetragen auf der Westdeutschen Chemiedozenten-Tagung, Saarbrücken, am 12. April 1967.

[2] L. Doub u. J. M. Vandenbelt, *J. Amer. chem. Soc.* 69, 2714 (1947).

[3] G. P. Schiemenz, *Tetrahedron Letters* 1964, 2729.

[4] H. H. Jaffé, *Chem. Reviews* 53, 191 (1953).

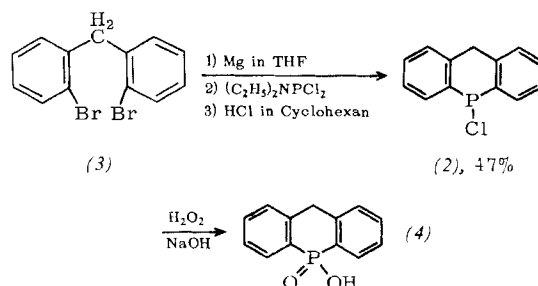
[5] G. P. Schiemenz, Vortrag auf der Westdeutschen Chemiedozenten-Tagung, Würzburg, am 28. April 1966.

Dibenzo[b,e]phosphorin

Von P. de Koe und F. Bickelhaupt^[*]

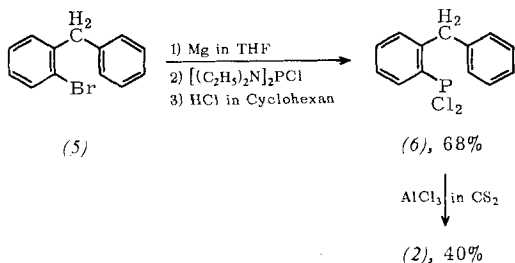
Die Neigung zur Bildung von $\pi\pi$ -hybridisierten Bindungen ist beim Phosphor (ebenso wie bei anderen Elementen der 3. Periode) sehr gering. Es gelang daher erst in jüngster Zeit, Derivate des dreiwertigen Phosphors mit der Koordinationszahl 2 darzustellen^[1]. Wir stellten uns die Aufgabe, das Phosphoranalogon des Acridins, Dibenzo[b,e]phosphorin (= 9-Phosphaanthracen) (1) durch HCl-Abspaltung aus 5-Chlor-5,10-dihydrodibenzo[b,e]phosphorin (2)^[2] zu synthetisieren. Zur Darstellung von (2) arbeiteten wir zwei neue Verfahren aus:

a) Die Lösung der Di-Grignardverbindung aus 2,2'-Dibromdiphenylmethan (3) in Tetrahydrofuran wurde zu der auf –80 °C gekühlten Lösung von Diäthylaminodichlorphosphin in Tetrahydrofuran getropft (Molverhältnis ca. 1:1). Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit Cyclohexan extrahiert und in das Filtrat HCl-Gas ein-

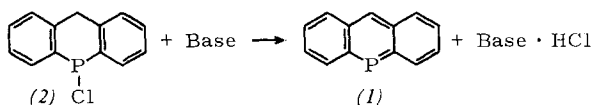


geleitet. Das nach Eindampfen erhaltene rohe Produkt wurde sublimiert und aus Toluol umkristallisiert; Fp nach Sublimation = 102–109 °C (Lit.: 78–86 °C^[2]). Zur Sicherung der Struktur des sehr hydrolyseempfindlichen (2) wurde es mit Wasserstoffperoxid in Natronlauge zu (4)^[2] oxidiert.

b) Analog lieferte die Umsetzung der Grignardverbindung aus 2-Bromdiphenylmethan (5) mit Bis(diäthylamino)chlorphosphin in Tetrahydrofuran bei –80 °C und Behandlung des Reaktionsgemisches mit Cyclohexan und HCl wie unter a) beschrieben 2-Benzylphenyldichlorphosphin (6), Kp = 142–143 °C/0,01 Torr, $n_D^{20} = 1,6298$, mit 68 % Ausbeute, das beim zehnstündigem Kochen mit einem geringen Überschuß von Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff mit 40 % Ausbeute (2) ergab^[3].



Versuche zur Abspaltung von HCl aus (2) wurden mit wechselndem Erfolg mit Tritylnatrium, Äthyl-dicyclohexylamin, Triäthylamin und 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en (7)^[4] in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt, wobei das Auftreten des charakteristischen UV-Spektrums als Zeichen für die Bildung von (1) gewertet wurde. Nach unseren bisherigen Ergebnissen liefert ein geringer Überschuß an (7) in Toluol oder in Dimethylformamid die besten Ergebnisse: Zu 126,5 mg (2) in 10 ml wasserfreiem, entgastem Toluol bei –196 °C werden 76,9 mg (7) gegeben. Nach dem Abschmelzen des Reaktionsgefäßes im Hochvakuum läßt man das Gemisch auf Zimmertemperatur erwärmen. In Toluol bildet sich (1) langsam (einige Stunden), und die erhaltene Lösung ist einige Tage stabil. In Dimethylformamid läuft die Bildungsreaktion innerhalb einer Stunde ab, aber bereits nach einem Tage ist die Lösung größtenteils zersetzt (UV-Spektrum).



Für die Bildung und die Struktur von (1) sprechen folgende Beobachtungen: Beim Erwärmen der Komponenten von –196 °C auf Zimmertemperatur wird die Lösung allmählich blaßgelb. Nach kurzer Zeit scheidet sich ein weißer Niederschlag ab^[5] (nicht in Dimethylformamid), der 60 bis 75 % des

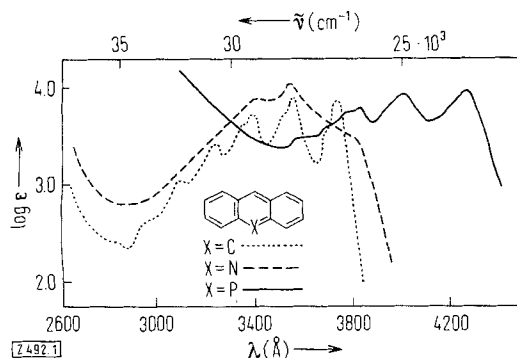


Abb. 1. UV-Spektren von Anthracen (in Cyclohexan), Acridin (in 95 % Äthanol) und (1) (in Toluol). (Die Höhe der Kurve für (1) ist willkürlich gewählt.)

Hydrochlorids der Base enthält. Die davon abfiltrierte Lösung zeigt das in Abb. 1 wiedergegebene UV-Spektrum.

Überraschenderweise gleicht das UV-Spektrum der neuen Verbindung mehr dem des Anthracens als dem des Acridins. Abgesehen von der bathochromen Verschiebung^[1] (langwellige Absorption bei $\lambda = 429 \text{ m}\mu$, ϵ unbekannt) zeigen Abstand und relative Intensität der Maxima weitgehende Analogie zur Feinstruktur der 1L_a -Bande des Anthracens. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, daß Phosphor und Kohlenstoff ($\chi_P = \chi_C = 2,5$)^[5] praktisch die gleiche Elektronegativität besitzen im Gegensatz zum elektronegativeren Stickstoff ($\chi_N = 3,0$).

Die Isolierung von (1) gelang bisher nicht. Das UV-Spektrum von (1) verschwindet augenblicklich bei Zutritt von Luftsauerstoff, sehr schnell bei Zugabe von Natronlauge oder wasserfreier HCl, langsam bei Zugabe verdünnter Säuren oder (abhängig vom Lösungsmittel) beim Stehen der Lösung. Sowohl beim Eindampfen als auch beim Abkühlen der Lösung auf –196 °C scheint sich (1) zu zersetzen (irreversible Abnahme der UV-Banden; Eindampfen einer filtrierten Lösung und Waschen des Rückstandes mit Toluol lieferte ein uneinheitliches Produkt).

Auch unter den Bedingungen der Massenspektroskopie wird aus (2) (Molekülion bei $m/e = 232$, Intensität 43 %) sehr leicht HCl abgespalten zu einem stabilen Ion $(1)^+$ ($m/e = 196$, Intensität 100 %), das seinerseits Phosphor verliert zu (9-Fluorenyl)⁺ ($m/e = 165$, Intensität 57,7 %; zugehöriges metastabiles Ion bei $m/e = 139,1$)^[6]. Bemerkenswert ist das Auftreten von $(1)^{2+}$ ($m/2e = 98$, Intensität 34 %).

Eingegangen am 3. und 17. April 1967 [Z 492]

[*] Drs P. de Koe und Prof. Dr. F. Bickelhaupt
Scheikundig Laboratorium der Vrije Universiteit
de Lairesestraat 174
Amsterdam-Z. (Niederlande)

[1] G. Märkl, Angew. Chem. 78, 907 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 846 (1966); G. Märkl, F. Lieb u. A. Merz, Angew. Chem. 79, 59 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 87 (1967); K. Dimroth u. P. Hoffmann, Chem. Ber. 99, 1325 (1966).

[2] G. O. Doak, L. D. Freedman u. J. B. Levy, J. org. Chemistry 29, 2382 (1964).

[3] Die Verbindungen (2), (3), (4) und (6) ergaben Analysenwerte, die mit ihrer Struktur in Einklang sind.

[4] H. Oediger, H. J. Kabbe, Fr. Möller u. K. Eiter, Chem. Ber. 99, 2012 (1966); vgl. H. Oediger u. Fr. Möller, Angew. Chem. 79, 53 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 76 (1967).

[5] Nach R. F. Hudson [Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry. Academic Press, London, New York 1965, S. 12] ist $\chi_P = 2,5$ dem alten Wert $\chi_P = 2,1$ [L. Pauling: Nature of the Chemical Bond. Cornell University Press, Ithaca, N.Y. 1960, Kap. 3.] vorzuziehen.

[6] Wir danken Prof. Th. J. de Boer und Dr. H. J. Hofman, Organisch-Chemisches Institut der Universität Amsterdam, für die Aufnahme und Hilfe bei der Interpretation des Massenspektrums.

Synthese von Phospha- und Diphospha-1,3,5-triazinen durch cyclisierende Transaminierung mit Aminophosphazenen^[1]

Von A. Schmidpeter und J. Ebeling^[*]

Die bisher beschriebenen Methoden zur Synthese von Diphospha-1,3,5-triazinen^[2] sind nicht geeignet, in 6-Stellung unsubstituierte Vertreter zu gewinnen. Deren Darstellung gelang uns durch Umsetzen von 4-Aminodiphosphazenen (2) mit *N,N'*-Diphenylformamidin.

Strukturell ist (4) durch die NMR-Spektren^[**] gesichert: Das Signal des 6-ständigen Protons ist infolge Kopplung mit den beiden äquivalenten Phosphoratomen zu einem Triplett mit ungewöhnlich großer Kopplungskonstante aufgespalten (siehe Tabelle; die Kopplungskonstanten J_{PH} von Phosphinylmethylamiden mit der gleichen Atomanordnung P–N–C–H