

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, [α]_D²⁵ = –25,1°.

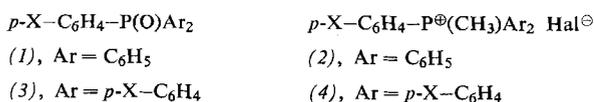
[3] M. Frankel, D. Ladkany, G. Gilon u. Y. Wolman, Tetrahedron Letters 1966, 4765.

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 $p\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4$ 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 $\text{X}-\text{C}_6\text{H}_5$ betrachtete Rest $-\text{P}(\text{O})\text{Ar}_2$ bzw. $-\text{P}^+(\text{CH}_3)\text{Ar}_2$ nicht gleich, jedoch hatten wir früher gefunden^[3,5], daß die Absorption eines $p\text{-X}-\text{C}_6\text{H}_4$ -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		
		λ_{max} (m μ) in H ₂ O		Hal	λ_{max} (m μ) 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. Vandenberg, 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 $p\pi$ -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-

