
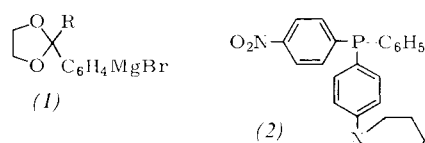


(1)



(2)



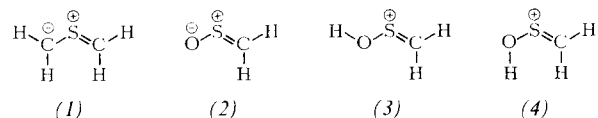
Der Acceptoreffekt des Phosphors ist zum Teil mesomer, so daß namentlich bei Phosphanchalkogeniden *o*- und (leichter) *p*-Halogen, vor allem Fluor, nucleophil substituierbar ist, z. B. gegen R₂N-, RHN-, HO-, NC-, O₂N-Gruppen. Bei C₆H₅P(X)(C₆H₄-F-*p*)₂, X = O, S, lassen sich beide Fluor-Atome durch zwei gleiche oder verschiedene Gruppen austauschen; zu den Produkten zählen (nach HSiCl₃-Reduktion) C₆H₅P(C₆H₄NO₂-*p*)₂ und chirale Phosphane wie (2), eine für die Diskussion über die Chancen einer Konjugation über den Phosphor hinweg ideale Verbindung^[2].

Hammett-Korrelationen der *p*-acceptor-substituierten Phosphane zeigen bei Reaktion am Phosphor, daß für die Acceptoren die σ -, nicht die σ^- -Skala gilt. Dies bestätigt das frühere Ergebnis, daß selbst in diesen hierfür besonders günstigen Systemen der Phosphan-Phosphor keinen erheblichen +M-Effekt auszuüben vermag. Das Auswertverfahren erlaubt es erstmals, aus Reaktionen am Phosphor Informationen über seinen elektronischen Effekt, nicht nur über den der Zweitsubstituenten, zu erhalten^[1].

[2] Bearbeitet von *M. Finzenhagen*.

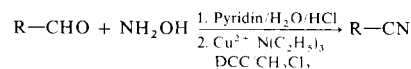
Von *James P. Snyder*^[*]

Das Thiocarbonyl-Derivat (1) verhält sich genauso, wie man es von einem π -Analogon des Allyl-Anions erwarten würde.



Ein Eintopfverfahren zur Überführung von Aldehyden in Nitrile^[**]

Aldehyde können unter sehr milden Bedingungen und mit quantitativen Ausbeuten in Nitrile übergeführt werden, indem ihre Oxime in Gegenwart von Kupfer(II)-halogeniden mit Dicyclohexylcarbodiimid (DCC) zu Isoharnstoffen umgesetzt werden, die dann spontan unter Abspaltung von *N,N'*-Dicyclohexylharnstoff zerfallen. Die Reaktion wird als Eintopfverfahren ohne Isolierung der Zwischenprodukte durchgeführt und ist bei Raumtemperatur in 1–3 Stunden beendet.



Diese Methode versagt, wenn die Oximbildung gestört ist. So muß z. B. im Falle der aromatischen *o*-Hydroxyaldehyde die OH-Gruppe vorher blockiert werden. Wir verwendeten dafür Benzylätherschutzgruppen, die anschließend hydrogenolytisch wieder abgespalten werden können, ohne daß die Nitrilgruppe angegriffen wird (Ausbeuten 95–99%).

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Nitrilbindung ist die Addition des Aldoxims an das Carbodiimid. Sie folgt bei einem 20proz. DCC-Überschuß dem Zeitgesetz 1. Ordnung, da der vermutlich intermediär aus Cu^{2+} , Halogenid-Ionen und Carbodiimid-Liganden gebildete Komplex nur eine begrenzte Löslichkeit hat. Durch elektronische oder sterische Faktoren wird die Geschwindigkeit der Nitrilbildung nicht oder nur unwesentlich beeinflusst. Bezogen auf die Aldehyde betragen die präparativen Ausbeuten z. B. im Falle des 3-Nitrobenzonitrils 99,5%, des 4-Diäthylaminobenzonitrils 99,4%, des 3-Methoxy-2,6-dinitro-benzonitrils 97,1% und des Ferrocencarbonitrils 97%.

[VB 378]

[*] Doz. Dr. E. Vowinkel
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40-60

[**] Bearbeitet von J. Bartel.