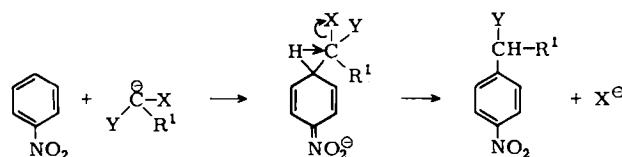


Nucleophile Substitution von Wasserstoff in Nitroarenen durch phosphorstabilisierte Carbanionen mit „stellvertretenden“ Abgangsgruppen**

Von Mieczysław Mąkosza* und Jerzy Goliński

Wir haben bereits über die nucleophile Substitution von Wasserstoff in Nitroarenen mit stabilisierten Carbanionen berichtet, die die Abgangsgruppe zur Verfügung stellen^[1]. Schema 1 zeigt das Prinzip.



Schema 1. Y = stabilisierende Gruppe, X = Abgangsgruppe [1].

Wir fanden nun, daß die Stabilisierung mit phosphorhaltigen Gruppen besonders vorteilhaft ist. Als Modellverbindungen wurden Dimethyl- α -chlorbenzylphosphonat **1** und Chlormethyl(diphenyl)phosphanoxid **2** gewählt.

1 reagiert mit Nitrobenzol in Dimethylformamid in Gegenwart von Natriumhydrid mit 39% Ausbeute zu Dimethyl-4-nitrobenzhydrylphosphonat **4a**; 78% Ausbeute wurden dagegen in flüssigem Ammoniak in Gegenwart von festem Natriumhydroxid erhalten. Für Umsetzungen mit **2** hat sich Kaliumhydroxid in Dimethylsulfoxid (DMSO) am besten bewährt.

Tabelle 1 zeigt Beispiele. Demnach reagieren die aus **1** und **2** erzeugten Carbanionen mit *o*- und *p*-Chlornitrobenzolen ausschließlich an unsubstituierten Positionen; trotz der Aktivierung durch die Nitrogruppe wird kein nennenswerter Austausch der Chlor-Substituenten beobachtet. Dies ist ein starker Hinweis, daß *p*- oder *o*-Wasserstoff in Nitroarenen viel schneller als gute Abgangsgruppen nucleophil angegriffen wird. – Der beschriebene Prozeß ermöglicht es, Organophosphorverbindungen mit vielfältig varierten Nitroarylgruppen herzustellen, die für die organische Synthese von Nutzen sind^[2].

[*] Prof. Dr. M. Mąkosza, J. Goliński
Institute of Organic Chemistry, Polish Academy of Sciences
PL-01-224 Warszawa, Kasprzaka 44/52 (Polen)

[**] Diese Arbeit wurde von der Polnischen Akademie der Wissenschaften unterstützt (MR-I.12.1.1.). Wir danken der Fluka AG für Chlor(diphenyl)phosphan.

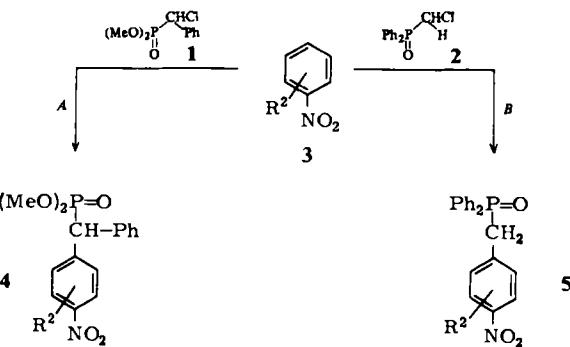


Tabelle 1. Nucleophile Substitution von Wasserstoff in den Nitroarenen **3** mit den Phosphorverbindungen **1** (Methode **A**) [3] und **2** (Methode **B**) [4] als Vorläufer von Carbanionen [a, b].

| Reagens | Produkt | R ² | Fp [°C] (Solvens) | ¹ H-NMR [c] | Ausb. [%] [d] |
|---------|-----------|----------------|-------------------|------------------------|---------------|
| 1 | 4a | H | 99.5–101 (MeOH) | 4.6 26 | 78 |
| 1 | 4b | <i>o</i> -Cl | 72–73 [e] | 4.5 12 | 62 |
| 1 | 4c | <i>m</i> -Cl | 78–79 [e] | 5.1 25 | 65 |
| 1 | 4d | [f] | 152–153.5 (EtOH) | 5.4 27 | 31 |
| 2 | 5a | <i>p</i> -Cl | 188–189.5 (EtOH) | 4.2 18 | 41 |
| 2 | 5b | <i>p</i> -Br | 195–197.5 (EtOH) | 4.2 17 | 52 |

[a] Methode **A**: In eine Suspension von 4 g (0.1 mol) gepulvertem NaOH in 20 mL flüssigem NH₃ wird bei –30°C unter Rühren eine Mischung von 0.01 mol **1** [3] und 0.01 mol **3** in 15 mL Diethylether getropft. 1 h nach Zugabe der Reaktanden wird die Mischung in ein Becherglas gegossen und nach Verdunsten des Ammoniaks mit 100 mL Wasser versetzt, angesäuert und mit Benzol extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden getrocknet und der vom Solvens befreite Rückstand umkristallisiert. – Methode **B**: In eine Suspension von 4 g (0.075 mol) festem KOH in 15 mL DMSO wird <25°C unter Rühren eine Lösung von 2.5 g (0.01 mol) **2** [4] und 0.01 mol **3** in 5 mL DMSO getropft. 1 h nach Zugabe der Reaktanden wird die Mischung mit 150 mL Wasser verdünnt, angesäuert, mit Benzol extrahiert und wie nach Methode **A** weiterbehandelt. [b] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und passende IR- und NMR-Spektren. [c] In CDCl₃; CH oder CH₂. [d] Nicht optimiert. [e] Solvens Benzol/Hexan. [f] Edukt: 1-Nitronaphthalin; Produkt: Dimethyl- α -(4-nitro-1-naphthyl)benzylphosphonat **4d**.

Eingegangen am 9. November 1981 [Z 117]

- [1] J. Goliński, M. Mąkosza, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3495; M. Mąkosza, J. Winiarski, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 1534.
- [2] J. I. G. Cadogan: *Organophosphorous Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London 1979.
- [3] M. I. Kabachnik, E. S. Shepeleva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk* 1950, 39; *Chem. Abstr.* 44 (1950) 7257.
- [4] M. I. Kabachnik, T. Ya. Medved, Yu. M. Polikarpov, K. S. Yudina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* 1967, 591.

NEUE BÜCHER

Elektrochemie II (taschentext 42). Von C. H. Hamann und W. Vielstich. Verlag Chemie, Weinheim 1981. XV, 428 S., geb. DM 52.00.

In der Reihe „taschentext“ ist zum Thema „Elektrochemie“ jetzt ein zweiter Band erschienen. Aufbauend auf Band I (Ionik, elektrochemische Thermodynamik), der schon vor sechs Jahren herauskam^[*], werden die großen Gebiete der elektrochemischen Kinetik und der angewandten Elektrochemie behandelt. Jedes davon nimmt etwa den gleichen Umfang ein wie der gesamte erste Band.

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 88 (1976) 486.

Im Mittelpunkt der kinetischen Behandlung der Elektrodenprozesse steht naturgemäß die Strom/Spannungs-Kurve. Der Einfluß der Überspannungsarten auf ihren Verlauf wird ausführlich diskutiert. Nicht nur einfache Metallektroden, sondern auch Mischelektroden, Halbleiterelektroden und belichtete Halbleiterelektroden werden behandelt.

Das Kapitel elektrochemische Meßtechnik führt an die klassischen stationären und nichtstationären Methoden heran, wobei die Autoren sichtlich um eine konzentrierte Darstellung der theoretischen Grundlagen bemüht sind. Darüber hinaus werden auch nichtelektrochemische Techniken zur Oberflächenanalyse diskutiert, darunter so aktuelle

elle Gebiete wie die Felddesorptions-Massenspektroskopie.

Als konkrete Beispiele für Elektrodenprozesse werden unter anderem Prozesse an der Wasserstoff- und der Sauerstoffelektrode behandelt. Die Sauerstoffanode kommt etwas zu kurz; der Hinweis auf einen möglichen dritten Mechanismus, nämlich den der Redoxkatalyse (Zerfall von elektrochemisch gebildeten Oxiden), fehlt hier.

Im zweiten Teil des Bandes werden elektrochemische Synthesen, galvanische Elemente und elektrochemische Oberflächentechniken sehr ausführlich diskutiert. Der Leser wird teilweise mit den modernen Entwicklungen vertraut gemacht. Im Kapitel Chloralkalielektrolyse vermisst man allerdings eine etwas eingehendere Darstellung der technischen Voraussetzungen für die vor 15 Jahren einsetzende stürmische Entwicklung aufgrund der aktivierte Titananoden (*Beer*) und perfluorierten Ionenaustauschmembranen, die allenfalls in Fußnoten gewürdigt werden. Das Monsanto-Verfahren zur Elektrosynthese von Adiponitril wird übrigens aus technischen Gründen schon seit Ende der sechziger Jahre in ungeteilten Zellen durchgeführt, wie jetzt durch Veröffentlichungen von *Danly* bekannt geworden ist. *Baizer*, der diese Innovation initiiert hat, wird leider nicht erwähnt.

Im Zusammenhang mit einer möglichen zukünftigen Wasserstoffwirtschaft werden die Wasserelektrolyse und die Wasserstoff/Sauerstoff-Brennstoffzelle eingehend erörtert. Die Möglichkeiten der Sekundärzellen werden abgesteckt. Diese Abschnitte sind besonders gut gestaltet.

Das Anliegen der Verfasser, nicht nur eine exakte, sondern auch eine anschauliche Darstellung der einzelnen Gebiete zu präsentieren, kann als im großen und ganzen gelungen bezeichnet werden. Einige Schönheitsfehler relativieren diesen Gesamteindruck kaum. So wird auf S. 15 – und dann wieder auf S. 39 – zwar ausdrücklich betont, daß die Durchtrittsreaktion von Elektronen als quantenmechanischer Tunnelprozeß zu beschreiben ist, dessen ungeachtet wird aber die Butler-Volmer-Gleichung auf S. 16–21 gerade an diesem Beispiel mit der Arrhenius-Gleichung abgeleitet.

Es gelingt den Autoren in den meisten Fällen, die Problematik auch bei der gebotenen Kürze präzise zu formulieren. Auf diese Weise ist insgesamt eine lesbare und zuverlässige Darstellung der Elektrochemie gelungen, die auch auf Gebieten, die sehr im Fluß sind, unmittelbar an den aktuellen Stand heranführt. Die Ausstattung des Bändchens, insbesondere mit Abbildungen, ist gut. Es kann denjenigen, die sich in die moderne Elektrochemie einarbeiten wollen, bestens empfohlen werden. Dies gilt auch für den Hochschulbereich, obwohl der relativ hohe Preis für manchen Studenten prohibitiv sein könnte.

Fritz Beck [NB 564]

Chemistry of Coal Utilization, Second Supplementary Volume. Herausgegeben von *M. A. Elliott*. Wiley-Interscience, New York 1981. 2374 Seiten, geb. \$ 165.00.

Das inzwischen als Klassiker geltende, hinsichtlich Umfang und Stoffbehandlung sicherlich auch einzigartige amerikanische Handbuch „Chemistry of Coal Utilization“ wurde mit dem jetzt vorliegenden zweiten Ergänzungsband auf neuen Stand gebracht, nachdem das 1945 von *H. H. Lowry* zweibändig herausgegebene Grundwerk 1963 erstmals ergänzt wurde. Wie schon bei den vorherigen Bänden übernahm ein Komitee des National Research Council der U. S. National Academy of Sciences die Schirmherrschaft für den neuen Ergänzungsband, der unter dem neuen Her-

ausgeber *Elliott – Lowry* starb vor zehn Jahren – aus Beiträgen von 60 namhaften Autoren entstand. In Fortsetzung des früheren Werkes werden nicht nur die Kohlechemie im engeren Sinne, sondern mit Ausnahme der Bergbautechnik auch alle Technologien zur Umwandlung und Veredlung von Kohle in Energie, Treibstoffe und Chemierohstoffe mit großer Breite behandelt. Trotz des vorrangigen Ziels, die Diskussion an dem Punkt wieder aufzunehmen, an dem die Übersichtsartikel des ersten Ergänzungsbandes endeten, d. h. im wesentlichen also die Literatur zwischen etwa 1958 und der zweiten Hälfte der siebziger Jahre kritisch zu referieren und wichtige Entwicklungen in diesem Zeitraum zu beschreiben, ist eine über weite Strecken fast lehrbuchhafte Darstellung – mehr für fortgeschrittene Leser – gegückt. Im einzelnen umfassen die 31 Kapitel folgende Themen: Kohleindustrie, Kohleforschung und Entwicklung (ein Gesamtüberblick, vom Herausgeber selbst verfaßt); Kohlereserven (im Detail werden nur die Lagerstätten der Vereinigten Staaten behandelt); Entstehung, Petrographie und Klassifizierung von Kohle; physikalische Eigenschaften von Kohle und ihren Produkten; mechanische Eigenschaften; plastische Eigenschaften; Kohleanalytik, Spurenelemente und Mineralbestandteile; chemische Reaktionen und Konstitution von Kohle; Transport, Lagerung und Handhabung; Aufbereitung; Brikettierung; Pyrolyse und Hydropyrolyse (3 Kapitel); feste Produkte der Pyrolyse; Kohleteer (2 Kapitel); Koksofengas; Kohleverbrennung (2 Kapitel); Kohleasche – ihr Einfluß auf die Verbrennung; Umweltbelastung bei Verbrennungsprozessen; Kohlevergasung (3 Kapitel); Untergrundvergasung von Kohle; Kohleverflüssigung (3 Kapitel); Umwandlung von Kohle und Gasen aus Kohle in Treibstoffe, Chemikalien und andere Produkte; Auswirkungen einer steigenden Kohlenutzung auf Umwelt, Gesundheit und Sicherheit.

Insgesamt muß das Zusammentragen und die Bewältigung des riesigen Materials als sehr gelungen bezeichnet werden. Überschneidungen zwischen einzelnen Kapiteln, aufgrund der eng verwandten Thematik und der Bearbeitung durch verschiedene Autoren unvermeidlich, halten sich in Grenzen. Zu einer Beurteilung, inwieweit die Literatur berücksichtigt und allen Entwicklungen der verschiedenen Technologien Rechnung getragen werden konnte, sieht sich der Rezensent außerstande. Die Qualität der Beiträge hängt letztlich von der Kenntnis, Erfahrung und Sorgfalt des jeweiligen Autors ab, über dessen beruflichen Werdegang und jetzige Position kurze Biographien zu Anfang jedes Kapitels informieren. Abgesehen von einigen Beiträgen aus Großbritannien, Australien und der Bundesrepublik Deutschland wurde die Mehrzahl der Kapitel von amerikanischen Autoren verfaßt. Bei dem Lesen einiger Kapitel kann man sich des (subjektiven) Eindrucks nicht ganz erwehren, daß die Darstellung vor allem wirtschaftlicher und technologischer Entwicklungen manchmal weitgehend auf die Situation in den Vereinigten Staaten beschränkt bleibt. So werden z. B. in Kapitel 28 (Liquefaction Processes) sämtliche amerikanischen Verfahren zur direkten Kohleverflüssigung ausführlich beschrieben, aber man findet nichts über entsprechende Entwicklungen des National Coal Board in Großbritannien und nur wenige Zeilen über den IG-„Nue“ Process in Deutschland, womit die neuen Aktivitäten zur Kohlehydrierung auf Basis des alten IG-Verfahrens gemeint sind. Diese europäischen Entwicklungen kamen allerdings erst seit Mitte der siebziger Jahre richtig in Gang, so daß der frühe Redaktionsschluß – je nach Kapitel zwischen August 1976 und Ende 1978 – eine Rolle gespielt haben mag. Weitere Beispiele lassen sich anführen. Ein anderer Punkt der Kritik betrifft