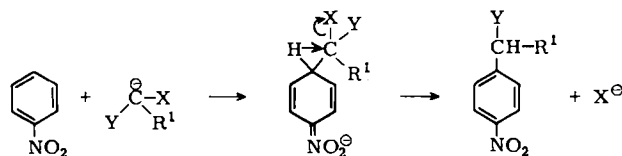


Nucleophile Substitution von Wasserstoff in Nitroarenen durch phosphorstabilisierte Carbanionen mit „stellvertretenden“ Abgangsgruppen**

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 variierten 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.

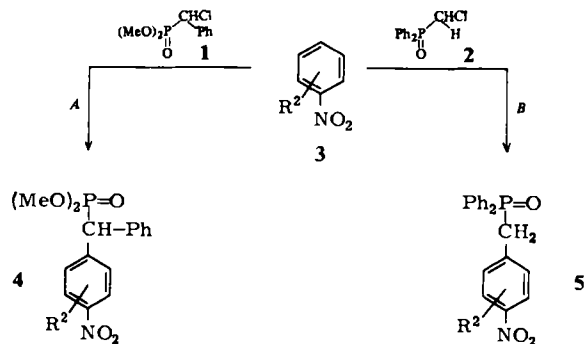


Tabelle 1. Nucleophile Substitution von Wasserstoff in den Nitroarenen **3** mit den Phosphorverbindungen **1** (Methode A) **3** und **2** (Methode B) **4** als Vorläufer von Carbanionen [a, b].

Re-agens	Pro- dukt	R ²	Fp [°C] (Solvens)	¹ H-NMR [c] δ	J(H-P) [Hz]	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-Nitro-naphthalin; 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: *Organophosphorus 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^[1], 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 Metallelektroden, 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 aktu-