

STRUKTUR UND REAKTIVITÄT ALIPHATISCHER DIAZOVERBINDUNGEN—XIII¹

UNTERSUCHUNGEN ZUM MECHANISMUS DER SÄUREKATALYSIERTEN HYDROLYSE VON α -DIAZO-PHOSPHONSÄUREESTERN UND α -DIAZO-PHOSPHINOXIDEN

W. JUGELT und K. DRAHN

Sektion Chemie der Humboldt-Universität zu Berlin

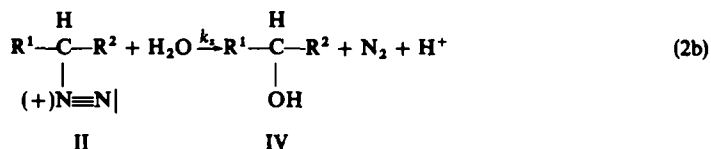
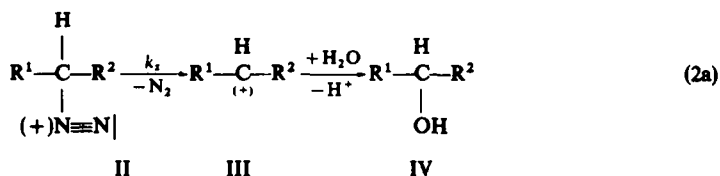
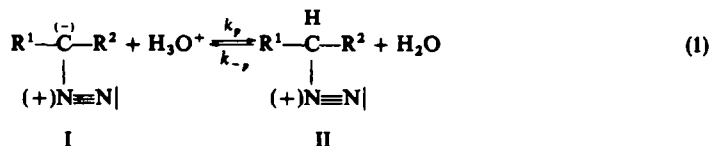
(Received in Germany 14 July 1969; Received in the UK for publication 22 July 1969)

Zusammenfassung—Es wird über kinetische Untersuchungen zum Mechanismus der Hydrolyse der α -DIAZO-arylmethan-phosphonsäurediäthylester Va-e (Aryl = p -CH₃O—C₆H₄, p -CH₃—C₆H₄, C₆H₅, p -Cl—C₆H₄, p -Br—C₆H₄) und des α -DIAZO-benzyl-diphenyl-phosphinoxids VI im Lösungsmittel Dioxan-Wasser (2:1 v/v) unter katalytischer Wirkung von Perchlorsäure berichtet. Die Reaktivitätsabstufung in der Reihe Va-e lässt sich mit den σ_p -Substituentenkonstanten korrelieren ($\rho = -1.641$). Anhand des D₂O-Lösungsmittel-Isotopieeffektes wird gezeigt, dass die untersuchten α -DIAZO-phosphoryl- bzw. α -DIAZO-phosphinyl-Verbindungen wie die strukturell vergleichbaren α -DIAZO-carbonylverbindungen (α -DIAZO-arylessigsäurediäthylester und Phenyl-benzoyl-diazomethane) unter geschwindigkeitsbestimmender Protonenübertragung und nachfolgendem raschen Zerfall des Diazonium-Ions hydrolysiert werden (A-S_N2-Mechanismus). Ausgehend von den unter gleichen Reaktionsbedingungen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung wird der unterschiedliche stabilisierende Einfluss einer α -ständigen Phosphoryl- bzw. Phosphinyl-Gruppe auf die CN₂-Gruppierung im Vergleich zur Wirkung der α -Carbonylgruppe diskutiert. Weiterhin wird die in Relation zu α -DIAZO-carbonylverbindungen grössere Säurelabilität der Substanzen Vb-e und VI ihrer beträchtlich erhöhten thermischen Stabilität gegenübergestellt.

Abstract—Kinetic investigations on the mechanism of hydrolysis of diethyl α -dIAZO-arylmethane-phosphonates Va-e (aryl = p -CH₃O—C₆H₄, p -CH₃—C₆H₄, C₆H₅, p -Cl—C₆H₄, p -Br—C₆H₄) and α -dIAZO-benzyl-diphenylphosphin oxide VI in dioxan-water (2:1 v/v) with perchloric acid as the catalyst are described. The gradation of reactivity in the series Va-e can be correlated with the substituent constants σ_p , ($\rho = -1.641$). The D₂O solvent isotope effect shows that the investigated α -dIAZO-phosphoryl and α -dIAZO-phosphinyl compounds are hydrolysed in the same way as the structurally comparable α -dIAZO-carbonyl compounds (ethyl α -dIAZO-arylacates and phenylbenzoyldiazomethanes) with rate-determining proton transfer and subsequent rapid decomposition of the diazonium ion (A-S_N2 mechanism). On the basis of the pseudo-first order rate constants measured under identical reaction conditions the differential stabilising influence of α -phosphoryl or α -phosphinyl group and carbonyl group on the CN₂ group is discussed. The greater acid lability of the compounds Vb-e and VI are compared with their considerably increased thermal stability.

DIE systematische Untersuchung des Zusammenhanges zwischen der Struktur aliphatischer Diazoverbindungen I und dem Mechanismus ihrer säurekatalysierten Hydrolyse zeigte den entscheidenden Einfluss der Natur der Substituenten R¹ und R² am Diazo-Kohlenstoffatom, die aufgrund ihrer elektronischen Effekte die Basizität des Reaktionszentrums (Protonierungsgeschwindigkeitskonstante k_p), die Deprotonierung des Diazonium-Ions II (Deprotonierungsgeschwindigkeitskonstante k_{-p}), den zur Stickstoff-Abspaltung aus II erforderlichen Energiebetrag (Zerfallsgeschwin-

digkeitskonstante k_p) und die relative Stabilität der Zwischenprodukte II und III bestimmen.²⁻¹¹



Allgemein ist die Hydrolyse von Diaryl-diazomethanen (I, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Aryl}$) sowie von α -Diazo-carbonylverbindungen und α -Diazocarbonsäureestern, deren Diazo-Kohlenstoffatom als weiteren Substituenten einen Alkyl- oder Aryl-Rest trägt (I, $\text{R}^1 = \text{Acyl}$, $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$ oder Aryl; bzw. $\text{R}^1 = \text{Carbalkoxy}$, $\text{R}^2 = \text{Alkyl}$ oder Aryl) durch die geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung (1) und rasche monomolekulare oder bimolekulare Folgereaktion (2a bzw. 2b) zur Hydroxyverbindung IV charakterisiert (A-S_E2-Mechanismus; $k_2 \gg k_{-p}$). Monosubstituierte Diazomethan-Derivate (I, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^1 = \text{Acyl}$, Carbalkoxy, CF_3) werden hingegen reversibel protoniert und das Diazonium-Ion II unterliegt dem geschwindigkeitsbestimmenden Zerfall (2b) (A-2-Mechanismus; $k_{-p} \gg k_2$). Dieser gleiche Mechanismus der raschen vorgelagerten Protonierung wurde auch für die säurekatalysierte Hydrolyse der α -Diazosulfone $\text{R}-\text{SO}_2-\text{CHN}_2$ ($\text{R} = \text{Alkyl}$ oder Aryl) nachgewiesen.¹²⁻¹⁴

Ausgehend von diesen Ergebnissen erschien uns die mechanistische Untersuchung der säurekatalysierten Hydrolyse der in neuerer Zeit gut zugänglichen α -Diazophosphonsäureester und α -Diazo-phosphinoxide¹⁵⁻¹⁸ interessant. Als Substrate wählten wir die α -Diazo-arylmethan-phosphonsäurediäthylester Va-e und das α -Diazobenzyl-diphenyl-phosphinoxid VI^{15, 17} aus.

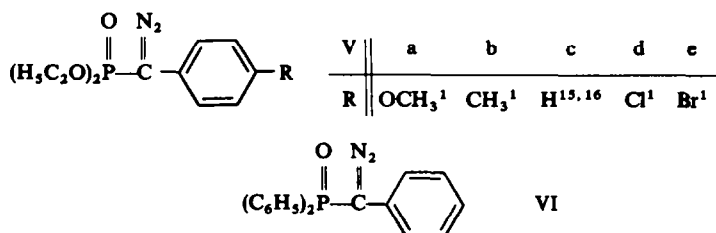


TABELLE 1. GESCHWINDIGKEITSKONSTANTEN PSEUDO-ERSTER ORDNUNG, D₂O-LÖSUNGSMITTEL-ISOTOPIEFFEKTE UND AKTIVIERUNGSPARAMETER DER SÄUREKATALYSIERTEN HYDROLYSE DER α -DIAZO-ARYLMETHAN-PHOSPHONSÄURE-DIÄTHYLESTER Va-e UND DES α -DIAZO-BENZYL-DIPHENYL-PHOSPHINOXIDS VI IN DIOXAN-H₂O BZW. DIOXAN-D₂O (2:1 v/v)

Diazoverbindung	c _{HClO₄} [Mol/l]	T \pm 0.02° 15.0°	10 ⁴ ·k _H [s ⁻¹]		30.0°	10 ⁴ ·k _D [s ⁻¹]		k _H k _D	ΔH^\ddagger [kcal/Mol]	ΔS^\ddagger [cal/Mol·grad]
			20.0°	25.0°		20.0°*	20.0°*			
Va	0.05 0.10	7.96	15.6 35.8	25.6			15.5	2.31	18.6	- 8
Vb	0.05 0.10	4.59	8.25 18.4	13.5			8.25	2.23	17.2	-14
Vc	0.05 0.10	2.42	4.48 10.3	7.28	14.1			1.70	19.7	- 7
Vd	0.10	2.46	5.06	8.11			6.04	2.02	17.5	-14
Ve	0.10		4.68	6.75	11.3		2.50	1.93	15.9	-20
VI	0.10	2.14	4.02	6.72	12.7		1.74	2.31	20.0	- 6

* D-Gehalt der Lösung 96.4%.

Die Kinetik ihrer Hydrolyse wurde im Lösungsmittel Dioxan-Wasser (2:1 v/v) im Temperaturbereich zwischen 15° und 30° unter katalytischer Wirkung von Perchlorsäure durch manometrische Messung des freigesetzten Stickstoffs verfolgt und nach einem Zeitgesetz pseudo-erster Ordnung ausgewertet. Unter diesen Reaktionsbedingungen werden sowohl der α -Diazo-phenylmethan-phosphonsäurediäthylester Vc als auch das α -Diazo-benzyl-diphenyl-phosphinoxid VI praktisch quantitativ in die entsprechenden Hydroxyverbindungen, den α -Hydroxy-phenylmethan-phosphonsäurediäthylester¹⁹ (IV, $R^1 = (H_3C_2O)_2PO$, $R^2 = C_6H_5$) bzw. das Diphenyl-(α -hydroxybenzyl)-phosphinoxid^{20, 21} (IV, $R^1 = (C_6H_5)_2PO$, $R^2 = C_6H_5$) umgewandelt. Dies konnte durch dünnschichtchromatographische Untersuchungen der Hydrolysate unter Verwendung authentischen Vergleichsmaterials und durch präparative Isolierung der Reaktionsprodukte gezeigt werden. Eine Verseifung der

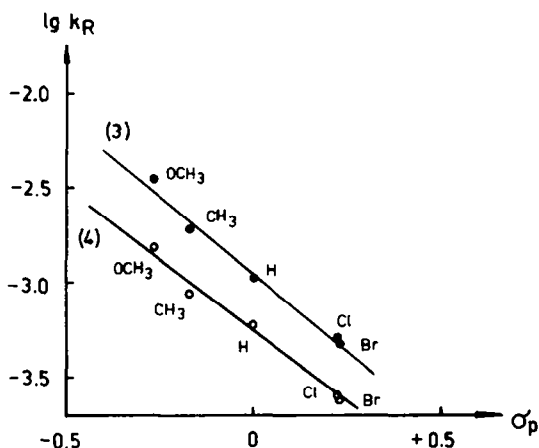


Abb. 1 Korrelationen der Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse der α -Diazo-aryl-methan-phosphonsäure-diäthylester Va-e in Dioxan-H₂O (Gerade 3) bzw. Dioxan-D₂O (Gerade 4) bei 20° ($CHClO_4 = 0.10$ Mol/l) mit den σ_p -Konstanten.

Phosphonester-Gruppierung oder die bekannte saure Spaltung der P—C-Bindung²² des α -Hydroxy-phosphonates bzw. des α -Hydroxy-phosphinoxids wurden unter unseren Versuchsbedingungen nicht beobachtet. Die Ergebnisse unserer kinetischen Messungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Der Substituenteneinfluss auf die Geschwindigkeit der Hydrolyse der α -Diazo-phosphonsäure-diäthylester Va-e in Dioxan-Wasser (2:1 v/v) bei 20° und einer Perchlorsäure-Konzentration von 0.10 Mol/l lässt sich durch eine nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate berechnete "ausgezeichnete" Hammett-Beziehung²³ (3) beschreiben (Abb. 1).

$$\lg k_{R(H_2O)} = -1.641 \cdot \sigma_p - 2.952 \quad (r = 0.991; s = 0.060) \quad (3)$$

Der negative Wert der Reaktionskonstante ρ zeigt die erwartete Beschleunigung der Hydrolysereaktion durch p -ständige Elektronendonatoren, deren Elektronendruck sowohl durch Basizitätserhöhung die Protonenübertragung auf das Diazo-Kohlenstoffatom, als auch die Stickstoffabspaltung aus dem Diazonium-Ion begünstigt. Die im Lösungsmittel Dioxan-D₂O unter den gleichen Reaktionsbedingungen

gemessenen Geschwindigkeitskonstanten zeigen eine analoge, mit einem Korrelationskoeffizient $r = 0.989$ "befriedigende" Abhängigkeit²³ (4) von den σ_p -Konstanten (Abb. 1).

$$\lg k_{R(D_2O)} = -1.509 \cdot \sigma_p - 3.260 \quad (r = 0.989; s = 0.061) \quad (4)$$

Zur Entscheidung, ob die säurekatalysierte Hydrolyse der α -Diazo-phosphoryl- bzw. α -Diazo-phosphinyl-Verbindungen durch eine rasche reversible oder aber geschwindigkeitsbestimmende Protonenübertragung eingeleitet wird, diene uns der kinetische D_2O -Lösungsmittel-Isotopieeffekt. Die für den Quotienten k_H/k_D bei 20° ermittelten Werte zwischen 1.70 und 2.31 (Tabelle 1) befinden sich in Übereinstimmung mit einer geschwindigkeitskontrollierenden und irreversiblen Protonierung des Diazo-Kohlenstoffatoms^{11, 24} zum Diazonium-Ion, das rasch zur Hydroxyverbindung hydrolysiert wird ($A-S_E2$ -Mechanismus). Für den Mechanismus der Hydrolyse entscheidend ist die Konkurrenz zwischen den Geschwindigkeiten der Abspaltung eines Protons (k_{-p}) und der Stickstoffabspaltung (k_z) des intermediären Phosphoryl- bzw. Phosphinyl-diazonium-Ions. Im vorliegenden Falle ist die nur eine geringe Aktivierungsenergie benötigende Lösung der C—N₂-Bindung gegenüber der Deprotonierung begünstigt ($k_z \gg k_{-p}$), so dass k_p die Geschwindigkeit der

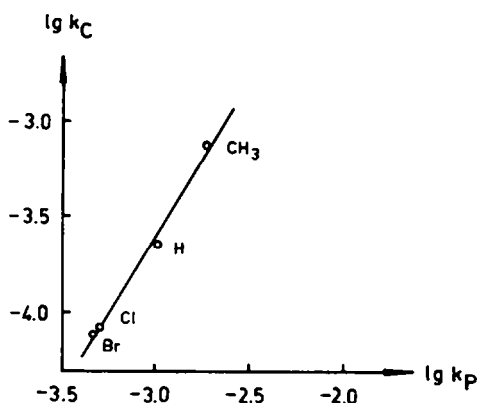


Abb. 2 Korrelation der Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse der Phenyl-benzoyl-diazomethane $C_6H_5-CO-CN_2-C_6H_4-R(p)$ (k_C)⁶ und der α -Diazo-phosphonsäure-diäthylester $(H_3C_2O)_2PO-CN_2-C_6H_4-R(p)$ (k_p) in Dioxan-Wasser (2:1 v/v) bei 20° ($c_{HClO_4} = 0.10$ Mol/l).

Zersetzung der Diazoverbindung bestimmt. Ob der produktbildende Schritt bimolekularen Charakter besitzt (2b) oder in Analogie zu den von Dahn *et al.*⁹ für die Hydrolyse von α -Diazoketonen $R-CO-CN_2-R'$ als Zwischenstufe wahrscheinlich gemachten α -Keto-carboniumionen (III, $R^1 = \text{Acyl}$, $R^2 = \text{Alkyl}$ oder Aryl) über α -Phosphoryl-carboniumionen abläuft, ist aus unseren Untersuchungen nicht zu entscheiden.

Die Analogie der kinetischen Kriterien der säurekatalysierten Hydrolyse der das Strukturelement $>PO-CN_2-Aryl$ enthaltenden Verbindungen Va-e und VI und der α -Diazoketone mit der Gruppierung $-COCN_2-R$ ($R = \text{Aryl}$ oder

TABELLE 2. VERGLEICH DER SÄURESTABILITÄT EINIGER NACH DEM 4-S_E2-MECHANISMUS REAGIERENDER α-DIAZO-CARBONYLVERBINDUNGEN UND α-DIAZO-PHOSPHORYL-
 EZV. α-DIAZO-PHOSPHINYL-VERBINDUNGEN IN DIOXAN-WASSER (2:1 v/v) BEI 20° (c_{HClO₄} = 0.10 mol/l)

$10^4 \cdot k$ [s ⁻¹] ν_{NN} [cm ⁻¹]*	$C_6H_5-CO-CN_2-C_6H_5$ 223 2080 (Nujol)	VII	$H_3C_2O-CO-CN_2-C_6H_5$ 206 2088 (Film)	VIII	$H_3C_2O-CO-CN_2-C_6H_4-CH_3(p)$ 343 2088 (Nujol)	IX
$10^4 \cdot k$ [s ⁻¹] ν_{NN} [cm ⁻¹]*	$(C_6H_5)_2PO-CN_2-C_6H_5$ 402 2070 (Film)	VI	$(H_3C_2O)_2PO-CN_2-C_6H_5$ 103 2074 (Film)	Vc	$(H_3C_2O)_2PO-CN_2-C_6H_4-CH_3(p)$ 184 2076 (Film)	Vb

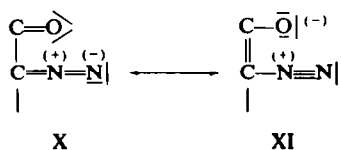
* IR-Spektren aufgenommen mit dem Spektrometer UR 10 (Carl Zeiss, Jena).

Alkyl) findet auch ihren Ausdruck in dem linearen Zusammenhang zwischen den Logarithmen der Geschwindigkeitskonstanten der Hydrolyse der Phenylbenzoyl-diazomethane $C_6H_5-CO-CN_2-C_6H_4-R(p)^6$ und der α -Diazo-phosphonsäureester Vb-e in Dioxan-Wasser (2:1 v/v) bei 20° (Abb. 2). Die Gleichung der Regressionsgerade mit den Streumassen $r = 0.994$ und $s = 0.063$ lautet:

$$\lg k_c = 1.656 \cdot \lg k_p + 1.370 \quad (5)$$

Dieser eine lineare Korrelation der Freien Energien ausdrückende Zusammenhang weist auf die Identität der Hydrolysemechanismen beider Reaktionsserien hin und resultiert aus den für sie gültigen Hammett-Beziehungen.

Zur Abschätzung des stabilisierenden Einflusses von α -ständiger Carbonyl- bzw. Phosphoryl- oder Phosphinyl-Gruppe auf die CN_2 -Gruppierung ist ein Vergleich der Geschwindigkeitskonstanten der unter identischen Reaktionsbedingungen durchgeführten säurekatalysierten Hydrolyse strukturanaloger Diazoverbindungen der Kohlenstoff- und Phosphorreihe geeignet. Wie die Werte der Tabelle 2 zeigen, werden die Verbindungen VI, Vc und Vb gegenüber den strukturell verwandten α -Diazo-carbonylverbindungen VII, VIII und IX⁶ mit einer um den Faktor von etwa 2 bis 5 vergrößerten Geschwindigkeitskonstante hydrolysiert. Eine ähnliche Relation gilt für den Reaktivitätsvergleich der Phenylbenzoyl-diazomethane⁶ mit den wesentlich säurelabileren Verbindungen Vb-e (Geschwindigkeitserhöhung um den Faktor 2 bis 6; vgl. Gleichung (5)). Diese experimentellen Befunde sind so zu deuten, dass die Carbonylgruppe infolge ihres starken mesomeren Effektes im Vergleich zum Elektronenzug der $(H_3C_2O)_2PO-$ bzw. $(H_3C_6)_2PO-$ Gruppe (*-I*-Effekt bzw. *-M*-Effekt¹⁸) eine stärkere Ladungsdelokalisierung bewirkt. Die für den $A-S_E2$ -Mechanismus geschwindigkeitskontrollierende Protonenübertragung auf das Diazo-Kohlenstoffatom ist deshalb in α -Diazo-carbonylverbindungen verlangsamt. Diese gegenüber α -Diazo-phosphoryl- und α -Diazo-phosphinyl-Verbindungen erschwerte C-Protonierung resultiert aus der grösseren Anteiligkeit der Grenzstruktur XI am Grundzustand.²⁵



Dies ist aus der Verschiebung der Diazobande der $-CO-CN_2$ -Gruppe nach grösseren Wellenzahlen im Vergleich zur Bandenlage der Gruppierung $>PO-CN_2$ zu erkennen (Tabelle 2). Die Erhöhung des Dreifachbindungscharakters der Diazo-gruppe erniedrigt allgemein die Reaktionsfähigkeit gegenüber Elektrophilen. Interessant ist auch der Vergleich der Säurestabilität von Vc und VI (Tabelle 2). Die Steigerung der Hydrolysegeschwindigkeit der α -Diazo-phosphoryl-Verbindung Vc gegenüber dem α -Diazo-benzyl-diphenyl-phosphinoxid VI steht im Widerspruch zu der aus dem stärkeren Elektronenzug der $(H_3C_2O)_2PO$ -Gruppe im Vergleich zur Gruppierung $(H_3C_6)_2PO$ resultierenden grösseren thermischen Stabilität der

α -Diazo-phosphonsäureester.¹ Eine Erniedrigung der Elektronendichte am Diazo-Kohlenstoffatom sollte die C-Protonierung und damit die Hydrolyse von Vc verglichen mit VI verlangsamen. Die dieser aufgrund elektronischer Effekte zu erwartenden Abstufung der Säurestabilität entgegenstehenden experimentellen Befunde sind offenbar durch eine sterische Behinderung der Solvation des Übergangszustandes der Protonierung im Falle der Anwesenheit der voluminösen, nicht ebenen Diphenylphosphinyl-Gruppe zu erklären. Eine die elektronische Aktivierung überkompensierende reaktionshemmende Solvatationsbehinderung wurde auch an bestimmten α -Diazoketonen nachgewiesen.^{5b}

Der im Vergleich zu strukturell verwandten α -Diazo-carbonylverbindungen verringerten Säurestabilität der α -Diazo-phosphoryl- und α -Diazo-phosphinyl-Verbindungen steht ihre beträchtlich erhöhte thermische Stabilität gegenüber.^{1, 15, 16} Dieses Thermolyseverhalten der α -Diazo-phosphonsäureester und α -Diazo-phosphinoxide ist wohl als Bindungsenergieeffekt zu interpretieren, der infolge des grösseren Doppelbindungscharakters der C—N-Bindung der >PO—CN_2 -Gruppierung die Stickstofffreisetzung erschwert.

Die Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger für die Hydrolyse der Diazoverbindungen Va–e und VI sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Aus den Werten der Aktivierungsentropie, die eine Summation der Entropieänderungen der Teilschritte der Reaktionsfolge darstellt, können nur in beschränktem Umfang mechanistische Hinweise erhalten werden. Bei Protonenübertragung vom Hydronium-Ion auf das Substrat ist für ΔS^\ddagger der Protonierung ein schwach positiver Wert zu erwarten, da das Proton wesentlich stärker solvatisiert ist als das Diazonium-Ion. Für die Umwandlung des Diazonium-Ions in den zur Stickstoffablösung führenden Übergangszustand lässt sich für eine monomolekulare Reaktion ebenfalls eine Entropiezunahme abschätzen, während die Beteiligung eines Nucleophils (Wassermoleküle) im aktivierten Komplex zu negativen ΔS^\ddagger -Werten führt. Schliesslich kann eine verstärkte Solvation bei Ausbildung von Übergangszuständen mit verringerter Ladungsdelokalisierung eine Entropieabnahme hervorrufen, so dass der resultierende ΔS^\ddagger -Wert insgesamt beträchtlich negativ sein kann. Letzterer Effekt ist beim Übergang der untersuchten Diazoverbindungen in durch eine Lokalisierung der Ladung charakterisierte Zwischenstufen wie das Diazonium-Ion oder ein Carbonium-Ion in Betracht zu ziehen. Unter diesen Aspekten sind die im vorliegenden Falle ermittelten negativen Aktivierungsentropien (Tabelle 1) durchaus mit einem $A-S_E2$ -Hydrolysemechanismus vereinbar.

EXPERIMENTELLER TEIL

Diazoverbindungen. Die für kinetische Untersuchungen verwendeten Verbindungen Va–e und VI wurden bereits beschrieben.^{1, 15–17} Die α -Diazo-arylmethan-phosphonsäure-diäthylester wurden durch Alkalispaltung der *p*-Toluolsulfonylhydrazone der entsprechenden Arylphosphonsäure-diäthylester,^{1, 16} das α -Diazo-benzyl-diphenyl-phosphinoxid^{15, 17} durch Diazogruppenübertragung mit *p*-Toluolsulfonsäureazid auf Benzyl-diphenyl-phosphinoxid dargestellt. Sämtliche Diazoverbindungen wurden stets frisch bereitet und nach dünnschichtchromatographischer Reinheitsprüfung (Kieselgel G (Merck), Fließmittel Benzol–Aceton 80:20 v/v²⁶) für die Messungen eingesetzt.

Ausführung der kinetischen Versuche. Die Methodik und die Apparatur zur manometrischen Messung des freigesetzten Stickstoffs wurden bereits beschrieben.⁶ In 60 ml Lösungsmittel aus gereinigtem

Dioxan-Wasser (2:1 v/v) wurden jeweils 0.5 bis 1.0 mMol der Diazoverbindung mit der entsprechenden Menge standardisierter Perchlorsäure versetzt, wobei deren Wassergehalt bei der Bereitung des Dioxan-Wasser-Gemisches berücksichtigt wurde. Nach erfolgtem Temperatúrausgleich wurde bei einer Temperaturkonstanz von $\pm 0.02^\circ$ unter magnetischem Rühren der Druck p_t in Abhängigkeit von der Zeit t bis zu 80-proz. Umsatz der Diazoverbindung gemessen. Zur Bestimmung des Enddruckes p_∞ wurde das Rühren bis zur Niveaukonstanz des Manometers fortgesetzt. Die Geschwindigkeitskonstanten pseudo-erster Ordnung wurden aus dem integrierten Zeitgesetz

$$k = \frac{2.303}{t} \lg \frac{p_\infty}{p_\infty - p_t}$$

rechnerisch oder graphisch ermittelt. Die angegebenen k -Werte sind Mittelwerte aus jeweils drei Messreihen (Reproduzierbarkeit $\pm 2\%$). Das zur Bestimmung der Lösungsmittel-Isotopieeffekte verwendete Deuteriumoxid enthielt 99.81% D.

Produktanalyse. 1 g α -Diazo-phenylmethan-phosphonsäure-diäthylester Vc wurde im Gemisch aus 40 ml Dioxan und 20 ml Wasser gelöst und nach Zugabe von Perchlorsäure ($\text{CHClO}_4 = 0.10$ Mol/l) bis zur beendeten Stickstoffentwicklung bei 30° gerührt. Die Reaktionslösung wurde nach Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung am Rotationsverdampfer eingengt und der α -Hydroxy-phenylmethan-phosphonsäure-diäthylester durch Extraktion mit Benzol als ölige Substanz isoliert, die nach Behandlung mit absolut. Äther bei -10° kristallisierte. Schmp. 82° (Lit.:¹⁹ Schmp. $82-83^\circ$), Ausbeute 95%. Unter Verwendung der authentischen Vergleichssubstanz²⁷ konnte durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel G (Merck) (Benzol-Aceton oder Benzol-Methanol 80:20 v/v²⁸) gezeigt werden, dass die saure Hydrolyse von Vc ausschliesslich die Hydroxyverbindung liefert.

Wie vorstehend beschrieben wurde 1 g α -Diazo-benzyl-diphenyl-phosphinoxid VI hydrolysiert, das Reaktionsprodukt durch Extraktion mit Benzol isoliert und seine Einheitlichkeit wie oben dünn-schichtchromatographisch nachgewiesen. Die Umkristallisation aus Methanol ergab das α -Hydroxybenzyl-diphenyl-phosphinoxid vom Schmp. 175° (Lit.:^{20, 21} Schmp. 176°) in einer Ausbeute von 90%. Der Vergleich mit einer authentischen Probe^{21, 28} bestätigte die Identität dieses Hydrolyseproduktes.

LITERATUR

- ¹ XII Mitteilung: W. Jugelt und D. Schmidt, *Tetrahedron* **25**, 5569 (1969).
- ² W. Jugelt und L. Berseck, *Z. Chem.* **6**, 420 (1966).
- ³ W. Jugelt und D. Schmidt, *Tetrahedron Letters* 985 (1967).
- ⁴ W. Jugelt und D. Schmidt, *Tetrahedron* **24**, 59 (1968).
- ⁵ W. Jugelt und L. Berseck, *Tetrahedron Letters* **a** 2659 (1968); **b** 2665 (1968).
- ⁶ W. Jugelt und L. Berseck, Veröffentlichung in Vorbereitung.
- ⁷ J. B. F. N. Engberts, N. F. Bosch und B. Zwanenburg, *Rec. Trav. Chim.* **85**, 1068 (1966).
- ⁸ H. Dahn und H. Gold, *Helv. Chim. Acta* **46**, 983 (1963).
- ⁹ H. Dahn, H. Gold, M. Ballenegger, J. Lenoir, G. Diderich und R. Malherbe, *Ibid.* **51**, 2065 (1968).
- ¹⁰ S. Aziz und J. G. Tillett, *Tetrahedron Letters* 2321 (1968); *J. Chem. Soc. (B)* 1302 (1968).
- ¹¹ R. A. More O'Ferrall in V. Gold, *Advances in Physical Organic Chemistry* Vol. 5; S. 331. Academic Press, London New York (1967).
- ¹² B. Zwanenburg, J. B. F. N. Engberts und J. Strating, *Tetrahedron Letters* 547 (1964).
- ¹³ B. Zwanenburg und J. B. F. N. Engberts, *Rec. Trav. Chim.* **84**, 165 (1965).
- ¹⁴ J. B. F. N. Engberts und B. Zwanenburg, *Tetrahedron* **24**, 1737 (1968).
- ¹⁵ M. Regitz, W. Anschütz, W. Bartz und A. Liedhegener, *Tetrahedron Letters* 3171 (1968).
- ¹⁶ M. Regitz, W. Anschütz und A. Liedhegener, *Chem. Ber.* **101**, 3734 (1968).
- ¹⁷ G. Petzold und H. G. Henning, *Naturwissenschaften* **54**, 469 (1967).
- ¹⁸ D. Seyferth, P. Hilbert und R. S. Marmor, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 4811 (1967).
- ¹⁹ V. S. Abramov, *Zh. Obshch. Khim.* **22**, 647 (1952).
- ²⁰ L. Horner, H. Hoffmann, H. Ertel und G. Klahre, *Tetrahedron Letters* 9 (1961).
- ²¹ L. Horner, P. Beck und V. G. Toscano, *Chem. Ber.* **94**, 1317 (1961).
- ²² S. G. Warren, *Angew. Chem.* **80**, 649 (1968).
- ²³ H. H. Jaffé, *Chem. Rev.* **53**, 191 (1953).
- ²⁴ A. V. Willi, *Säurekatalytische Reaktionen der organischen Chemie* S.91. Verlag Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig (1965).
- ²⁵ E. Fahr, *Liebigs Ann.* **617**, 11 (1958); **638**, 1 (1960).

- ²⁶ M. Kaspra, Diplomarbeit Humboldt-Universität, Berlin (1967).
- ²⁷ M. S. Kharasch, R. A. Mosher und I. S. Bengelsdorf, *J. Org. Chem.* **25**, 1000 (1960).
- ²⁸ R. C. Miller, C. D. Miller, W. Rogers und L. A. Hamilton, *J. Am. Chem. Soc.* **79**, 424 (1957).