

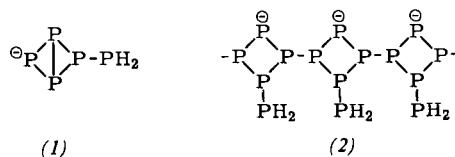
Aussagewert der Worte berücksichtigendes Notationssystem würde helfen, Ballast zu verringern und Beziehungen herzustellen, welche die formal-sprachliche Methode verbirgt.

9

## Reaktionen mit Kaliumphosphid

G. Bergerhoff und F. Knoll, Bonn

Während die Alkali-diorganylphosphide zu vielseitigsten Reagentien geworden sind, ist über die Chemie des Grundkörpers  $KPH_2$  trotz seiner Darstellung im Jahre 1906 noch nicht viel bekannt. Bei Oxydationsversuchen sowie Umsetzungen mit Halogeniden finden immer Sekundärreaktionen an der P—H-Bindung statt. Bisher führte nur die Reaktion mit elementarem Phosphor in Dimethylformamid zu reinen Additionsreaktionen, die man als nucleophilen Aufbruch des  $P_4$ -Moleküls verstehen kann. Eine konduktometrische Verfolgung der Reaktion zeigte einige Zwischenstufen an, von denen bisher  $KPS_2H_2$  durch Fällung mit Benzol als rotbraune, amorphe Substanz isoliert wurde. Versuche, durch Umsatz mit Alkylhalogeniden zu Alkylphosphanen zu kommen, lieferten immer polymere Produkte unter Lösung von



P-H-Bindungen (Bildung von Triphenylmethan beim Umsatz mit Triphenylmethylchlorid). Während die Lösung von KPH<sub>2</sub> in Dimethylformamid einwandfrei <sup>31</sup>P- und <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektren mit einer chemischen Verschiebung von  $\delta_P = +255,3$  ppm (85 % H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) und  $\delta_H = +1,12$  ppm (Tetramethylsilan) und einer Kopplungskonstante von  $J_{PH} = 139$  bzw. 136,8 Hz ergab, ist ein Protonenspektrum der komplexen KP<sub>5</sub>H<sub>2</sub>-Struktur garnicht und ein Phosphorspektrum nur undeutlich zu messen. Vom Reaktionsverlauf her werden die Strukturen eines monomeren Pentaphosphidi-ons (1) oder eines Polyphosphid-Ions (2) vorgeschlagen. Eine Molekulargewichtsbestimmung stützt den Vorschlag (1). Damit zeigt sich ein Weg, auch durch Abbaureaktionen zu definierten Polyphosphanen zu gelangen.

10

## Reaktionen an der N=N-Doppelbindung von Azo-bis-(phosphorsäure)-Derivaten

*H. Bock und E. Kinzel, München*

Die Unterschiede in den Energeniveaus von orangefarbenen Azodicarbonsäure-Verbindungen und den violetten Azo-bis-(phosphorsäure)-Derivaten [1] betragen bis zu 20 kcal/Mol. Es war daher interessant, das Reaktionsvermögen der beiden Verbindungstypen zu vergleichen.

Während Azo-dicarbonester Hydrochinone glatt und ohne faßbare Zwischenstufen zu Chinonen oxydieren, fielen bei der Umsetzung mit Tetraphenyl-azo-bis-(phosphorsäure) neuartige 1:1-Addukte an, in denen die N=N-Gruppe reduziert ist.

[1] H. Bock, G. Rudolph, E. Baltin u. J. Kroner, Angew. Chem. 77, 469 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 457 (1965).

11

## Polymerisationsauslösung durch Radikal anionen und Dianionen

*D. Braun und W. Neumann, Darmstadt*

Mono- und Dinatriumaddukte von 1,1-Diphenyläthylen, trans-Stilben und Tetraphenyläthylen lösen in Tetrahydrofuran die Polymerisation von Styrol, Methylmethacrylat und Acrylnitril aus. Die Dimetallverbindungen von Benzophenon

Phenyl-biphenylketon, Dibiphenylketon und Benzophenon-anil starten ebenfalls die Polymerisation der drei genannten Monomeren, während die entsprechenden Mononatrium-addukte zwar Methylmethacrylat und Acrylnitril, nicht aber Styrol polymerisieren. Die Monometallverbindungen von Azobenzol, p-Dimethylaminoazobenzol, Azoxybenzol und Nitrosobenzol starten nur die Polymerisation von Acrylnitril; die Dimetallverbindungen polymerisieren Methylmethacrylat und Acrylnitril, während Styrol nicht zur Polymerisation angeregt wird. Die mit Radikalionen ausge-löste Polymerisation verläuft ebenso wie die mit Dianionen nach einem anionischen Mechanismus.

Die in der Literatur [1] beschriebene Polymerisation von Styrol durch Alkalimetallketyle des Benzophenons wird in Wirklichkeit durch die bei der Anlagerung von zwei Natrium-Atomen an Benzophenon entstehende Dimetallverbindung ausgelöst und verläuft im Gegensatz zu den Angaben in der Literatur [1] nicht stereospezifisch.

Durch radikalische Polymerisation und Copolymerisation von p-Vinylbenzophenon, p-Vinylbenzophenonanil und p-Vinyl-1,1-diphenyläthylen zugängliche Polymere lassen sich in die entsprechenden Polyradikalionen und Polydianionen überführen; sie eignen sich als Ausgangsstoffe für ionische Pfropfpolymerisationen.

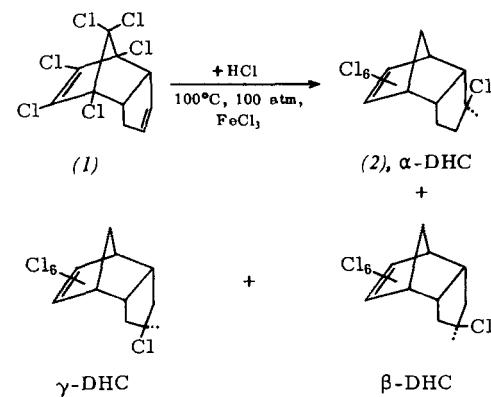
[1] S. Smith, J. Polymer Sci. 38, 259 (1959).

12

## Synthese und Struktur von insektiziden Polychlor-endomethylen-tetrahydroindanen

K. H. Büchel, Birlinghoven

In der Reihe der Cyclodien-Insektizide vom Typ des Heptachlors [1,4,5,6,7,8,8-Heptachlor-3a,4,7,7a-tetrahydro-4,7-methanoindens] war bisher über die zahlreichen möglichen Stereoisomeren wenig bekannt. Besonders die isomeren Dihydroverbindungen (2) des Heptachlors schienen von Interesse zu sein, da nach Fortfall der Doppelbindung im fünfgliedrigen Ring deren biologische Epoxydierung zu toxischen Produkten keine Rolle mehr spielen kann.



Durch Addition von HCl an (1) unter Druck und in Gegenwart einer Lewis-Säure als Katalysator erhält man  $\alpha$ ,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Dihydroheptachlor (DHC) [1], deren Konfigurationen durch unabhängige Synthesen und H-NMR-Spektren bewiesen wurden. Die Addition ist eine Gleichgewichtsreaktion. Durch Variation der Bedingungen (Lösungsmittel, Druck, Temperatur) kann das Mengenverhältnis der Isomeren beeinflußt werden, so daß man z. B. die Synthese nahezu einheitlich zum  $\beta$ -Isomeren leiten kann.  $\alpha$ - und  $\gamma$ -DHC lassen sich unter den Bedingungen der HCl-Addition ( $\text{FeCl}_3$ , 100 atm) zu  $\beta$ -DHC isomerisieren.  $\beta$ -Dihydroheptachlor [1] ist ein Insektizid, dessen Wirkungsspektrum mit dem des Chlordans oder des DDT vergleichbar ist und das

[1] K. H. Büchel, A. E. Ginsberg, R. Fischer u. F. Korte, Tetrahedron Letters 1964, 2267.