

In beiden Fällen entsteht das Zwischenprodukt (3) mit Rotationsmöglichkeit um die exocyclische C—C-Bindung, und anschließend bilden sich (4) + (5) sowie (2) im Verhältnis  $k_{11}/k_{10} = 80.5/19.5$ . Zusätzlich muß nach Aussage von Molekülmodellen der Stabilisierungsweg (3) → (1) beschritten werden können. Diese vor allem wegen ca. 11 mal schnellerer Primärreaktion von (1) bei der Pyrolyse von (2) UV-spektroskopisch nicht nachweisbare Reaktion hat präparative Bedeutung, wenn es gelingt, den Zerfall des [4+4]-Addukts (1) zu verhindern: Bei der selektiven Belichtung von Anthracen (4) in Cyclopentadien (5) (0°C) wird ein Photozwischenprodukt erreicht<sup>[5]</sup>, für das ebenfalls Formel (3) (vermutlich in ähnlichen Rotations- und Schwingungszuständen) anzunehmen ist. Hieraus bilden sich kinetisch kontrolliert (1) und (2) im Verhältnis 58/42<sup>[5]</sup>.

Die Nützlichkeit des direkten Vergleichs thermischer und photochemischer Zweistufenreaktionen geht aus dem Ergebnis der Belichtung des Addukts (1)<sup>[11]</sup> hervor. In „erlaubten“ Reaktionen entstehen 80% (4) und 18% (2) ( $\phi = 0.26 + 0.06$ ;  $\text{CH}_3\text{CN}$ ; 20°C)<sup>[5]</sup>. Das meßbare Desaktivierungsverhältnis von thermisch und photochemisch erzeugtem (3) ist somit – wie erwartet – (innerhalb der Fehlergrenze) gleich. Dies rechtfertigt den Schluß, daß sich aus (1) gebildetes (3) im Verhältnis 4.1:1.4:1.0 zu (4) + (5), (1) und (2) stabilisiert.

Feingegangen am 11. Dezember 1973,  
in veränderter Form am 2. Januar 1974 [Z. 10]

[1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. 2. Aufl. Verlag Chemie, Weinheim 1972.

[2] J. A. Berson u. R. W. Holder, J. Amer. Chem. Soc. 95, 2037 (1973); zit. Lit.

[3] S. W. Benson: Thermochemical Kinetics. Wiley, New York 1968; R. K. Lyon, J. Org. Chem. 34, 3202 (1969).

[4] Offenbar wegen meßtechnischer Schwierigkeiten ist eine derartige Entscheidung bei den Thermolysen von 1,5-Cyclooctadien und 4-Vinylcyclohexen zu Butadien bisher nicht gelungen, vgl.: W. r. E. Doering, M. Franck-Neumann, D. Hasselmann u. R. L. Kaye, J. Amer. Chem. Soc. 94, 3833 (1972).

[5] G. Kaupp, Angew. Chem. 84, 718 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 718 (1972); Liebigs Ann. Chem. 1973, 844.

[6] Temperaturkonstanz:  $\pm 0.1$  °C; Messung im Ultrathermostat (Lauda Type R 10/2) mit geeichten Feinthermometern.

[7] Anpassung von  $k_{11}$  (aus weniger genau bestimmten Anfangsgeschwindigkeiten; Variation in Schritten von 0.3%) unter Verwendung der genauer bestimmten Größen an Gl. (1) (Standardabweichung von  $k_{11} < 3\%$ .) [8]: Gl. (1) läßt sich aus dem System integrierter Geschwindigkeitsgleichungen für parallele Folgereaktionen mit querverbundenen Ketten [9] herleiten, weil sich (3) nicht merklich anreichert.

$$k_1 = \left[ \frac{[(4)] - [(1)]_0 + \frac{k_{11}}{(k_1 + k_{11})} \exp \langle -(k_1 + k_{11})t \rangle}{[(1)]_0 + \frac{(k_1 + k_{11})(k_{11} - k_1 - k_{11})}{(k_1 + k_{11}) \exp \langle -k_{11}t \rangle - k_{11} \exp \langle -(k_1 + k_{11})t \rangle} \right]. \quad (1)$$

[8] R. Dylllick-Brenzinger, Diplomarbeit, Universität Freiburg 1973.

[9] N. M. Rodiguin u. E. N. Rodiguina: Consecutive Chemical Reactions. Van Nostrand, Princeton 1964, S. 55ff.

## Zur Stabilisierung der Pentakoordination von Phosphor durch dreizähnige Liganden<sup>[\*\*]</sup>

Von Dieter Hellwinkel und Wolfgang Krapp<sup>[\*]</sup>

Für Derivate des pentakoordinierten Phosphors gelten im allgemeinen die Stabilitätsabstufungen: acyclisch < monocyclisch < spirocyclisch<sup>[1]</sup>. In neuerer Zeit sind auch einige Phosphorane mit dreizähnigen Liganden bekannt geworden, die zum Teil beachtlich stabil sind<sup>[2]</sup>. Wir haben vor einigen Jahren systematische Untersuchungen begonnen, mit dem Ziel, dreizähnige Liganden-Systeme zu entwickeln, die auch ungewöhnliche Geometrien bei Phosphoranen erzwingen sollten<sup>[3]</sup>. Hier berichten wir nun über einen dreizähnigen Liganden-Typ, der der von solchen Verbindungen bevorzugten trigonal-bipyramidalen Struktur<sup>[4]</sup> optimal gerecht wird.

Dazu haben wir zunächst 1-Brom-2,6-bis(hydroxymethyl)benzol synthetisiert, das nach doppelter Verätherung mit Dihydroxyran glatt in das 1-Lithium-Derivat umgewandelt werden konnte. Reaktion mit Diphenylchlorphosphan lieferte Diphenyl[2,6-bis(2-tetrahydropyranloxyethyl)phenyl]phosphan (1), welches bereits beim Versuch, die Tetrahydropyranyl-Schutzgruppe (THP) durch saure Umacetalisierung in siedendem Äthanol abzuspalten, das Phosphoran (4) ergab. Dies ist nur plausibel, wenn hierbei eine spontane (Luft)Oxidation des Phosphans (1) stattgefunden hat. In der Tat läßt sich das aus (1) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  herstellbare Phosphanoxid (3) mit HCl leicht zu 8,8-Diphenyl-2H,6H-1,2-oxaphospholo[4.3.2-hi][2,1]benzoxaphosphol (4) umsetzen. Einfacher erhält man (4) aus (1) direkt durch Reaktion mit 2 Äquivalenten Brom. Das bei der Oxidation von (1) mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in saurer Lösung entstehende ungeschützte hydroxylische Phosphanoxid (2) kann durch kurzzeitiges Erhitzen auf ca. 200 °C nahezu quantitativ in das Phosphoran (4) übergeführt werden – ganz in Einklang mit dem durch das  $(\text{M} - 18)^+$ -Fragment dominierten Massenspektrum von (2) sowie der Beobachtung, daß (2) unter Gasentwicklung schmilzt.

Dies ist unseres Wissens der erste Fall, in dem ein (tetraedrisches) Triarylphosphanoxid durch einfache Wasserabspaltung zu einem (trigonal-bipyramidalen) Triaryl-dialkoxy-phosphoran „acetalisiert“ wird<sup>[5]</sup>. Zugleich kommt hierbei die erstaun-

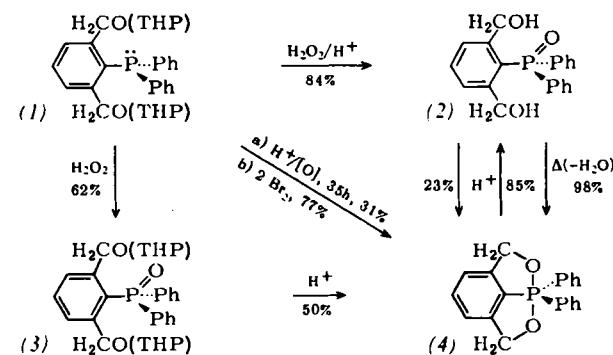


Tabelle 1. Physikalische Daten des Phosphorans (4).

Fp [°C]	$\delta^{31}\text{P}$ [ppm]	$\delta(\text{H}_2\text{COP})$ [ppm]	$^3\text{J}(\text{H}_2\text{COP})$ [Hz]	$^4\text{J}(\text{H}_2\text{CCCH})$ [Hz]	v(P—O) [cm <sup>-1</sup> ]	MS m. e. Int.
131.4	+22.9	5.02	2.8	0.6	1025 1045	320, 88% 319, 100%

[10] Gemessen an Framework Molecular Models. Prentice-Hall, Englewood (USA).

[11] Wie bei der Thermolyse dürfte die Benachteiligung der Photolyse von (2) [5] konformativ bedingt sein.

[\*] Prof. Dr. D. Hellwinkel und Dipl.-Chem. W. Krapp  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg 1, Im Neuenheimer Feld 7

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der NATO (Research Grant No. 520) unterstützt.

liche thermische Beständigkeit des Phosphorans (4) zum Ausdruck. Die Verbindung übersteht selbst mehrstündigtes Erhitzen auf >200°C und sublimiert (auch unter Normaldruck) unzersetzt. Diese ungewöhnliche Stabilität entspricht den theoretischen Vorstellungen über die Fragmentierungsmöglichkeiten in Derivaten des pentakoordinierten Phosphors<sup>[6]</sup>: Nach Orbitalsymmetrie-Betrachtungen sind nur axial-axiale und äquatorial-äquatoriale Fragmentierungen (oder Umlagerungen) thermisch erlaubt<sup>[7]</sup>; beide Prozesse würden aber bei (4) zu thermodynamisch ungünstigen Produkten führen, nämlich zu einem enorm gespannten Peroxid<sup>[8]</sup> bzw. neben Biphenyl zu einem cyclischen Phosphonigsäure-Ester mit „T“-Geometrie. Das zur Stabilisierung der Koordinationszahl 5 am Phosphor so erfolgreiche Liganden-System könnte auch zur Darstellung hypervalenter<sup>[9]</sup> Spezies anderer Hauptgruppenelemente nutzbar sein.

Eingegangen am 11. Februar 1974 [Z 41]

[1] Vgl.: D. Hellwinkel in G. M. Kosolapoff u. L. Maier: *Organic Phosphorus Compounds*, Vol. 3. Wiley, New York 1972, S. 185.

[2] D. D. Swank, C. N. Caughlan, F. Ramirez u. J. F. Pilot, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 5236 (1971); D. Houalla, J. F. Brazier, M. Sanchez u. R. Wolf, *Tetrahedron Lett.* 1972, 2969; E. Duff, S. Trippett u. P. J. Whittle, J. C. S. Perkin I 1973, 972; W. C. Hamilton, J. S. Ricci, F. Ramirez, L. Kramer u. P. Stern, *J. Amer. Chem. Soc.* 95, 6335 (1973).

[3] D. Hellwinkel u. W. Schenk, *Angew. Chem.* 81, 1049 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 987 (1969).

[4] Vgl.: R. Luckenbach: *Dynamic Stereochemistry of Pentacoordinated Phosphorus Compounds and Related Elements*. Thieme-Verlag, Stuttgart 1973.

[5] A. Schmidpeter hat uns inzwischen in einer persönlichen Mitteilung über ähnliche Beobachtungen berichtet.

[6] W. Krapp, Diplomarbeit, Universität Heidelberg 1974.

[7] R. Hoffmann, J. M. Howell u. E. L. Muetterties, *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 3047 (1972).

[8] Peroxide reagieren ihrerseits mit Phosphanen leicht zu Dioxophosphorane: D. B. Denney, D. Z. Denney, B. C. Chang u. K. L. Marsi, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5243 (1969).

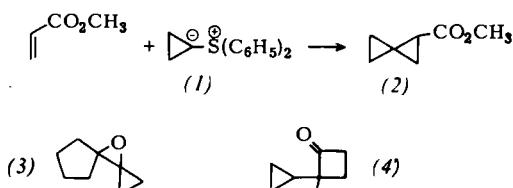
[9] J. I. Musher, *Angew. Chem.* 81, 68 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 54 (1969).

## RUNDSCHAU

### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

**Neue Alkylierungsmethoden** stellt B. M. Trost zusammen. Als ausgezeichnete Reagentien haben sich Schwefel-ylide vom Typ (1) erwiesen. Mit  $\alpha, \beta$ -ungesättigten Ketonen und Estern ergeben sie Spiropentane (2), mit Aldehyden oder Ketonen Oxa-



spiropentane (3) und/oder Cyclobutanone (4). Durch weitere Umsetzungen sind aus diesen z. B. vier-, fünf- und sechsgliedrige Carbocyclen,  $\gamma$ -Butyrolactone und acyclische Verbindungen zahlreicher Typen zugänglich. [New Alkylation Methods. Accounts Chem. Res. 7, 85–92 (1974); 47 Zitate]

[Rd 709 –L]

**Über neue Anwendungen von Perjodsäure und Perjodat in der organischen Chemie und Biochemie** berichtet A. J. Fatiadi. Nach Besprechung einiger Eigenschaften von  $H_5JO_6$  und  $NaJO_4$  und des noch nicht völlig geklärten Mechanismus der Oxidation mit diesen Verbindungen geht der Autor auf ihre Verwendung als Oxidans für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe (oxidative Dimerisierung, Chinonbildung, oxidative Hydrolyse), nichtbenzoide aromatische Verbindungen, Cyclopolyyne (Azulen, Ferrocen) und Steroide ein sowie auf den oxidativen Abbau von Gallenfarbstoffen, Heterocyclen (Indol- und Tryptophan-Typ) und Terpenen. Für die Jodierung von Arenen mit  $H_5JO_6$  oder  $J_2/H_5JO_6$  werden ebenfalls Beispiele gebracht. Perjodate mit organischen Kationen sind wertvolle Agentien für Oxidationen in wässrigen und nichtwässrigen Medien. Die Perjodatoxidation kann zur Synthese von Heterocyclen herangezogen werden. Eine wichtige Rolle spielt sie bei stereospezifischen, asymmetrischen Synthesen von Kohlenhydraten. Perjodat dient als Cooxidans bei Oxidationen mit

$KMnO_4$ ,  $OsO_4$ ,  $CrO_3$  usw. Präparativ wertvoll sind Oxidationen von Hydroxyaromaten. Beispiele für Anwendungen in der Biochemie sind die Strukturanalyse von Nucleinsäuren sowie der Abbau von Kollagen, Glykoproteinen und Kohlenhydraten. Über neue analytische Anwendungen von Perjodaten wird ebenfalls berichtet. [New Applications of Periodic Acid and Periodates in Organic and Bio-Organic Chemistry. *Synthesis* 1974, 229–272; 592 Zitate]

[Rd 710 –M]

**Über die Ergebnisse der Chemie des Germaniums im Jahr 1972** berichtet B. C. Pant. Nach einem Überblick der Direktsynthesen von Ge-Verbindungen werden Alkylierungen und Arylierungen (Grignard-Methode, Aryl-Li-Verbindungen als Zwischenstufen), Ge–H-, Ge-Metall- (z. B. Organogermanyl-Hg- und -Cd-) Derivate, germanylsubstituierte Ferrocene, Ti, Zr, Hf enthaltende Ge-, Ge–N-, Ge–P-, Ge–As-, Ge–O-, Ge–S(Se,Te)-Verbindungen hinsichtlich Synthese und Reaktionen besprochen. Addition von Organohydridogermanen an Alkinyldeivate führt zu Alkenyl- und Alkinylgermanium-Verbindungen. Cyclische Ge-Verbindungen lassen sich aus mehrfach ungesättigten Verbindungen und Organohydridohalogengermanen, durch Addition von  $GeCl_2$  an Diene und Triene, von  $GeJ_2$  an Alkine und über Silicium-Verbindungen gewinnen. Hinweise auf Ge-haltige Polymere und Kapitel über physikochemische und spektroskopische Untersuchungen, Analyse und Anwendung von Organogermanium-Verbindungen runden die Übersicht ab. [Germanium. Annual Survey Covering the Year 1972. *J. Organometal. Chem.* 68, 221–293 (1974); 300 Zitate]

[Rd 707 –M]

### Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

**Ein kontinuierliches Verfahren für die carbanionische Blockpolymerisation** von Butadien und Styrol nutzt den Einfluß einer Durchmischung oder einer Propfenströmung auf die Blockstruktur aus. Die Monomeren vom Typ des Butadiens werden zunächst unter idealer Durchmischung kontinuierlich mit Butyllithium bis zu 70% Umsatz in Toluol zu einem „lebenden“