

liche thermische Beständigkeit des Phosphorans (4) zum Aus-  
druck. Die Verbindung übersteht selbst mehrstündiges Erhit-  
zen auf  $>200^{\circ}\text{C}$  und sublimiert (auch unter Normaldruck)  
unzerlegt. Diese ungewöhnliche Stabilität entspricht den theo-  
retischen Vorstellungen über die Fragmentierungsmöglichkei-  
ten in Derivaten des pentakoordinierten Phosphors<sup>[6]</sup>: Nach  
Orbitalsymmetrie-Betrachtungen sind nur axial-axiale und  
äquatorial-äquatoriale Fragmentierungen (oder Umlagerun-  
gen) 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 nutz-  
bar 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 Dioxophos-  
phoranen: D. B. Denney, D. Z. Denney, B. C. Chang u. K. L. Marsi, J.  
Amer. Chem. Soc. 91, 5243 (1969).

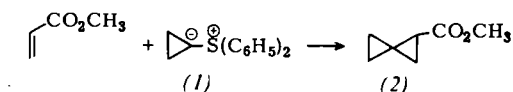
[9] J. I. Musher, Angew. Chem. 81, 68 (1969); Angew. Chem. internat. Edit.  
8, 54 (1969).

## RUNDSCHAU

### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und  
Übersichtsartikel

**Neue Alkylierungsmethoden** stellt B. M. Frost zusammen. Als  
ausgezeichnete Reagentien haben sich Schwefel-ylide vom Typ  
(1) erwiesen. Mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen und Estern erge-  
ben 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 sechsgliedri-  
ge Carbocyclen,  $\gamma$ -Butyrolactone und acyclische Verbindungen  
zahlreicher Typen zugänglich. [New Alkylation Methods. Ac-  
counts 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  $\text{H}_5\text{JO}_6$  und  $\text{Na-}$   
 $\text{JO}_4$  und des noch nicht völlig geklärten Mechanismus der  
Oxidation mit diesen Verbindungen geht der Autor auf ihre  
Verwendung als Oxidans für polycyclische aromatische Koh-  
lenwasserstoffe (oxidative Dimerisierung, Chinonbildung, oxi-  
dative Hydrolyse), nichtbenzoiden aromatische Verbindungen,  
Cyclopolyene (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  $\text{H}_5\text{JO}_6$  oder  $\text{J}_2/\text{H}_5\text{JO}_6$  werden ebenfalls Bei-  
spiele gebracht. Perjodate mit organischen Kationen sind wert-  
volle Agentien für Oxidationen in wäßrigen und nichtwäßrigen  
Medien. Die Perjodatoxidation kann zur Synthese von Hetero-  
cyclen herangezogen werden. Eine wichtige Rolle spielt sie  
bei stereospezifischen, asymmetrischen Synthesen von Kohlen-  
hydraten. Perjodat dient als Cooxidans bei Oxidationen mit

$\text{KMnO}_4$ ,  $\text{OsO}_4$ ,  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{CrO}_3$  usw. Präparativ wertvoll sind  
Oxidationen von Hydroxyaromaten. Beispiele für Anwendun-  
gen in der Biochemie sind die Strukturanalyse von Nucleinsäu-  
ren sowie der Abbau von Kollagen, Glykoproteinen und Koh-  
lenhydraten. Über neue analytische Anwendungen von Perjo-  
daten 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 Direkt-  
synthesen 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 Reak-  
tionen besprochen. Addition von Organohydridogermanen  
an Alkinylderivate führt zu Alkenyl- und Alkynylgermanium-  
Verbindungen. Cyclische Ge-Verbindungen lassen sich aus  
mehrfach ungesättigten Verbindungen und Organohydridoha-  
logengermanen, durch Addition von  $\text{GeCl}_2$  an Diene und  
Triene, von  $\text{GeJ}_2$  an Alkine und über Silicium-Verbindungen  
gewinnen. Hinweise auf Ge-haltige Polymere und Kapitel über  
physikochemische und spektroskopische Untersuchungen,  
Analyse und Anwendung von Organogermanium-Verbindun-  
gen runden die Übersicht ab. [Germanium. Annual Survey  
Covering the Year 1972. J. Organometal. Chem. 68, 221–293  
(1974); 300 Zitate]

[Rd 707 –M]

### Patente

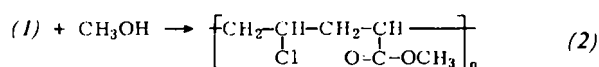
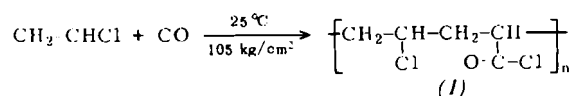
Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungs-  
schriften (DOS)

**Ein kontinuierliches Verfahren für die carbanionische Blockpo-  
lymerisation** von Butadien und Styrol nutzt den Einfluß einer  
Durchmischung oder einer Pfropfenströmung auf die Block-  
struktur aus. Die Monomeren vom Typ des Butadiens werden  
zunächst unter idealer Durchmischung kontinuierlich mit Bu-  
tyllithium bis zu 70% Umsatz in Toluol zu einem „lebenden“

Block polymerisiert, danach wird ebenfalls unter stationären Bedingungen (ideale Durchmischung) in einer zweiten kontinuierlich durchströmten Stufe Styrol hinzugefügt, wobei auf den Butadienblock ein statistisches Butadien-Styrol-Copolymerisat aufwächst. Der Umsatz, bezogen auf Butadien, beträgt nun 95%. In einem Reaktor ohne wesentliche Rückvermischung mit Pfropfenströmung polymerisiert zunächst das Styrol mit den restlichen 5% Butadien, dann wächst Styrol auf die Kettenenden auf. In einem anschließenden Stiftmischer kann das Molekulargewicht des lebenden Blockcopolymeren durch Einspeisen von beispielsweise 1,2-Dibromäthan verdoppelt werden. Im entstandenen Blockcopolymeren  $(B)_x-(B/S)_y-(B/S)_z-(S)_n$  ( $B$ =Butadien,  $S$ =Styrol) ist der erste  $(B/S)_x$ -Block statistisch aufgebaut und der zweite  $(B/S)_z$ -Block „verschmiert“. [DOS 2 111 966; Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen]

[PR 194 -W]

**Mischpolymerisate (2) aus Vinylchlorid und Acrylsäureester-Einheiten** lassen sich durch radikalische Copolymerisation von



## NEUE BÜCHER

**Atom-Absorptions-Spektroskopie.** Von Bernhard Welz. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1972. 1. Aufl., X, 216 S., 52 Abb., 46 Tab., Ln. DM 58.—.

Die Atom-Absorptions-Spektroskopie gehört zu den Verfahren der Instrumentellen Analytik, deren Verbreitung sich nicht nur auf chemische Laboratorien beschränkt. Atom-Absorptions-Spektrometer findet man heute in vielen biologischen, mineralogischen und klinisch-chemischen Laboratorien. Darüber hinaus gehört diese spektroskopische Methode zu den Standard-Verfahren der Analytik des Umweltschutzes. Eine derart weit aufgefächerte Verbreitung einer analytisch-instrumentellen Methode hat oft zur Folge, daß das Verfahren – vor allem wegen der Vorbildung der Anwender – nicht immer optimal eingesetzt wird. Es ist deshalb besonders zu begrüßen, daß das vorliegende Buch in einer Weise geschrieben wurde, die auch dem Biologen, Mineralogen, Geologen und dem von der Medizin her kommenden klinischen Chemiker verständlich bleibt.

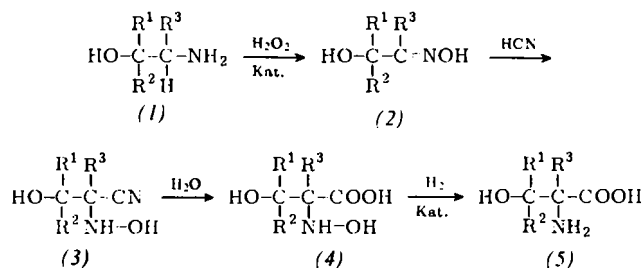
Das Buch behandelt die physikalischen Grundlagen der Methode, ohne in spezielle physikalisch-mathematische Details zu gehen, die Bestandteile des Gerätes (Lichtquellen, Optiken, Elektronik usw.) und die Bestimmung der einzelnen Elemente (in alphabetischer Reihenfolge).

In einem eigenen Kapitel wird auf spezielle Anwendungsmöglichkeiten in Medizin, Biochemie, Toxikologie, Lebensmittelchemie, Geochemie, Petrochemie u.ä. eingegangen. Hierbei wurden für den jeweiligen Typ der Analysenprobe (z. B. Serum, Urin, Düngemittel usw.) nach Elementen geordnet in Tabellen die Literaturstellen angegeben, die darüber informieren. Weiter enthält das Buch ein kurzes Kapitel über Flammen-Emissions-Spektroskopie und Atom-Fluoreszenz-Spektroskopie, ein sehr umfangreiches Literaturverzeichnis (859 Zitate!) und in einem

Vinylchlorid mit Kohlenmonoxid in Gegenwart eines Alkohols herstellen. Es bildet sich zunächst ein Vinylchlorid-Acrylchlorid-Copolymer (1), das mit dem Alkohol zu (2) weiterreagiert. [DOS 2211 380; Montecatini Edison, S. p. A., Milano (Italien)]

[PR 195 -W]

**$\beta$ -Hydroxy- $\alpha$ -aminocarbonsäuren (5)** lassen sich ausgehend von den Aminoalkoholen (1) in einem vierstufigen Verfahren herstellen. Das Verfahren läßt sich u. a. vorteilhaft zur Synthese



$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{H}$  oder substituierte oder unsubstituierte aliphatische, aromatische, cycloaliphatische oder heterocyclische Reste mit 1-8 C-Atomen

von Serin aus Aminoäthanol (Ausbeute 58%) anwenden. [DOS 2326 874; Snam Progetti S. p. A., Milano (Italien)]  
[PR 202 -D]

Anhang eine Aufstellung der z. Z. im Handel befindlichen Atom-Absorptions-Spektrometer (mit tabellarischen Angaben technischer Details).

Das Buch, das in besonderem Maße als vorbildlich geglättete Synthese von Einführung mit Nachschlagewerk angesehen werden kann, gehört in die Hand eines jeden, der sich mit Atom-Absorptions-Spektroskopie beschäftigt.

Egon Fahr [NB 207]

**Dielectric and Related Molecular Processes, Vol. 1.** Specialist Periodical Reports. The Chemical Society, London 1972. 1. Aufl., XV, 394 S., div. Abb. u. Tab., geb. P 6.—

Das vorliegende Buch enthält in sieben Kapiteln mehrere moderne Darstellungen aus dem Gebiet der Dielektrika und der molekularen Vorgänge in diesen Stoffen.

Kapitel 1 „The Theory of the Macroscopic Properties of Isotropic Dielectrics“ von B. K. P. Scaife gibt eine Einführung vom klassischen Gesichtspunkt. Kapitel 2 „Dielectric Relaxation and Molecular Correlation“ von G. Wyllie behandelt die dielektrischen Relaxationsvorgänge und die zu ihrer Deutung verwendeten molekularen Modelle. Es dürfte sich hier um den derzeit ausführlichsten modernen Überblick über dieses Gebiet handeln.

Kapitel 3 „Dielectric Polarization in Gases“ von H. G. Sutter befaßt sich mit den besonderen Problemen, die bei der dielektrischen Polarisation von Gasen auftreten. Relaxationserscheinungen werden nicht besprochen. Kapitel 4 „Time Domain Methods“ von A. Suggett gibt in gedrängter Form (18 S.) einen ausgezeichneten Überblick über die modernen Meßverfahren mittels der Impulstechnik zur Bestimmung dielektrischer Daten in Flüssigkeiten, Lösungen und Polymeren.