

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^[6]: Nach Orbitalsymmetrie-Betrachtungen sind nur axial-axiale und äquatorial-äquatoriale Fragmentierungen (oder Umlagerungen) thermisch erlaubt^[7]; beide Prozesse würden aber bei (4) zu thermodynamisch ungünstigen Produkten führen, nämlich zu einem enorm gespannten Peroxid^[8] 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^[9] 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 Dioxophosphoranen: D. B. Denney, D. Z. Denney, B. C. Chang u. K. L. Marsi, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5243 (1969).

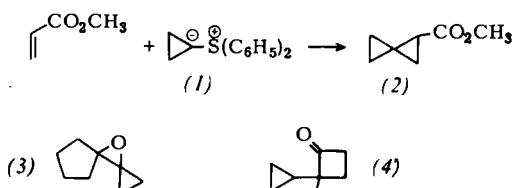
[9] J. I. Musher, *Angew. Chem.* 81, 68 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 54 (1969).

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 α,β-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, γ-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 H₅JO₆ und NaJO₄ 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, 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 H₅JO₆ oder J₂/H₅JO₆ 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

KMnO₄, OsO₄, RuO₄, CrO₃ 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 GeCl₂ an Diene und Triene, von GeJ₂ 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

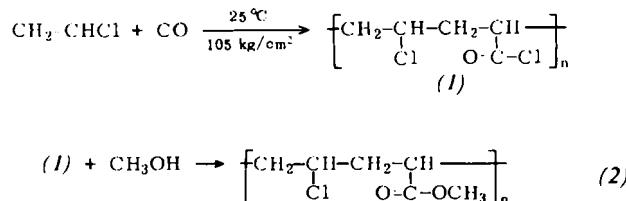
Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Ein kontinuierliches Verfahren für die carbanionische Blockpolymerisation von Butadien und Styrol nutzt den Einfluß einer Durchmischung oder einer Ppropfenströmung 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“

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 Ppropfenströmung 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)_y-Block statistisch aufgebaut und der zweite (B/S)_z-Block „verschmiert“. [DOS 2111966; Badische Anilin- & Soda-Fabrik AG, Ludwigshafen]

[PR 194 -W]

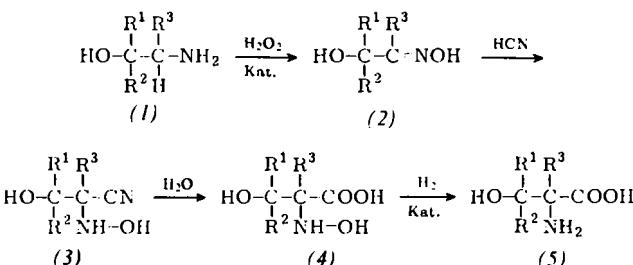
Mischpolymerisate (2) aus Vinylchlorid und Acrylsäureester-Einheiten lassen sich durch radikalische Copolymerisation von



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 2211380; Montecatini Edison, S. p. A., Milano (Italien)]

[PR 195 -W]

β-Hydroxy-α-aminocarbonsäuren (5) lassen sich ausgehend von den Aminoalkoholen (1) in einem vierstufigen Verfahren herstellen. Das Verfahren läßt sich u. a. vorteilhaft zur Synthese



R¹, R², R³ = H oder substituierte oder unsubstituierte aliphatische, aromatische, cycloaliphatische oder heterocyclische Reste mit 1-8 C-Atomen

von Serin aus Aminoäthanol (Ausbeute 58 %) anwenden. [DOS 2326874; Snam Progetti S. p. A., Milano (Italien)]

[PR 202 -D]

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 aufgesächerte 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

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 geglückte 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 Polarisierung 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.