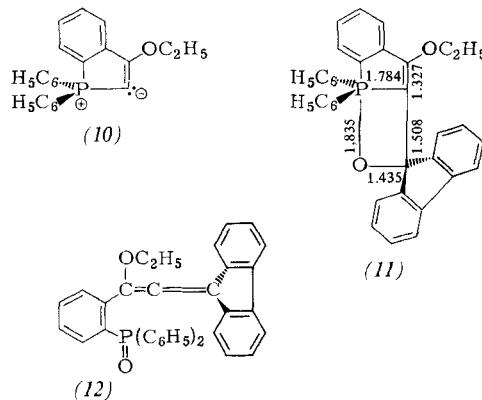


Die Stereochemie des zu bildenden Olefins wird nun vom elektronischen Charakter des Restes R^2 am ursprünglichen Ylid und der stationären Liganden R^3 am Phosphor bestimmt. Ist R^2 ein Elektronendonator und sind die Liganden R^3 Phenylgruppen, so erfolgt aus (5) eine sehr schnelle Eliminierung von Triphenylphosphanoxid (6), $R = C_6H_5$, und man erhält in hoher Stereoselektivität Z-Olefine (9). Ist R^2 ein Elektronenacceptor, so wird die Lebensdauer von (5) erhöht, es kann sich die thermodynamisch stabilere Konformation (7) einstellen, aus der unter Abspaltung von (6), $R = C_6H_5$, die E-Olefine (8) gebildet werden. Substituenten R^3 mit Donorcharakter (z. B. Alkyl- oder Cycloalkylgruppen) verlangsamen die Phosphanoxidabspaltung. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit des Konformationswechsels (5) \rightarrow (7) größer. Als Folge davon nimmt die E-Olefinbildung beim Übergang von $R^3 = C_6H_5$ zu $R^3 = \text{Alkyl}$ oder Cycloalkyl zu^[1].

Das cyclische Phosphaallenylid (10)^[3] ergibt mit Carbonylverbindungen stabile kristalline Primäraddukte, denen wir aufgrund der oben diskutierten mechanistischen Postulate eine trigonal-bipyramidale Struktur (3) zuordnen^[3]. Die Röntgen-Strukturanalyse^[4] des aus Fluorenon und (10) erhaltenen Addukts (11) bestätigt jetzt diese Annahme.



Die direkt an Phosphor gebundenen Atome in (11) bilden eine verzerrte trigonale Bipyramide (Abb. 1), in der die Summe der äquatorialen Winkel 358.3° beträgt. P, O1, C1 und

C2 liegen in einer Ebene an den Ecken eines verzerrten Rhombus. Der Fünfring aus P, C2, C3, C4 und C9 ist ebenfalls planar. Die P—O-Bindung ist mit 183.5 pm deutlich kürzer als der entsprechende Abstand in dem Addukt aus Hexaphenylcarbodiphosphoran und Hexafluoraceton (201 pm)^[5].

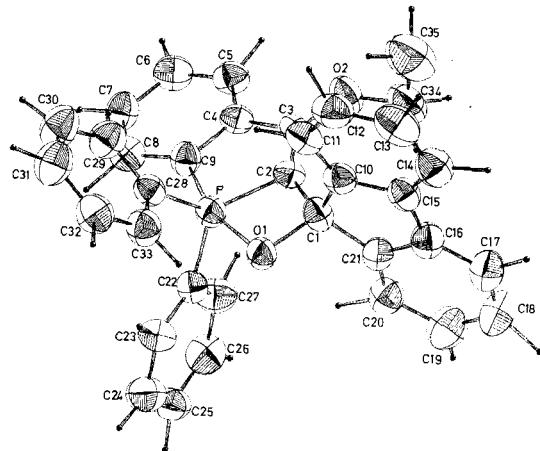


Abb. 1. ORTEP-Zeichnung der Molekülstruktur von (11) im Kristall.

Nachdem die Struktur von (11) gesichert ist, sehen wir die Befunde, daß (11) erst beim Erhitzen über den Schmelzpunkt (178 °C) einerseits sich in das Allen (12) umwandelt und andererseits Fluorenon abspaltet^[3], als einen indirekten Beweis für den Ligandenumordnungsprozeß (3) \rightarrow (4) im Verlauf der Wittig-Reaktion an, der bei (11) wegen der Starrheit des Moleküls nicht zum Zuge kommt.

Eingegangen am 13. Juli 1979 [Z 327]

- [1] H. J. Bestmann, Actes 1er Congr. Int. Comp. Phosphorés, Rabat, Oct. 1977, S. 519; Pure Appl. Chem. 51, 515 (1979); H. J. Bestmann, W. Downey, K. Geibel, I. Ugi, D. Marquarding, R. Kamel, unveröffentlicht.
- [2] Vgl. dazu D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi, P. Gillespie, Angew. Chem. 85, 99 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 91 (1973).
- [3] H. J. Bestmann, K. Roth, R. W. Sadffrank, Angew. Chem. 89, 915 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 877 (1977).
- [4] $C_{35}H_{27}O_2P$, farblose monokline Kristalle (aus Benzol/Cyclohexan), Raumgruppe $P2_1-C_2$, $a = 994.4$, $b = 1410.8$, $c = 1036.7$ pm, $\beta = 114.7^\circ$, $Z = 2$; 1922 Struktur faktoren, $R = 0.063$. Wir danken Dr. G. Liehr für die Diffraktometermessungen.
- [5] G. Chioccola, J. J. Daly, J. Chem. Soc. A 1968, 568.

NEUE BÜCHER

Specialist Periodical Reports: General and Synthetic Methods, Band 1 und 2. Senior Reporter: G. Pattenden. The Chemical Society, London. Bd. 1: 1978, 445 S., geb. DM 150.00; Bd. 2: 1979, 263 S., geb. DM 130.00.

Die beiden ersten Bände einer neuen Reihe „Specialist Periodical Reports“ liegen vor. Es handelt sich um Literaturübersichten für die Jahre 1976 (Band 1) und 1977 (Band 2). Besprochen werden Herstellung und Umwandlung der wichtigsten Substanzklassen der Organischen Chemie sowie die Anwendung neuer Reagentien. Es werden nicht nur Methoden aufgeführt, deren breite Anwendbarkeit feststeht, sondern auch viele Reaktionen, die neu sind und synthetisch brauchbar erscheinen.

Die vorliegende Serie unterscheidet sich im Aufbau von anderen derartigen Reihen dadurch, daß die Methoden nach

Stoffklassen geordnet sind und nicht nach Reaktionstypen. Dadurch wird erreicht, daß die einzelnen Kapitel spannender zu lesen sind als solche in vorwiegend enzyklopädisch aufgebauten Werken.

Die ersten fünf Kapitel beschäftigen sich jeweils mit Kohlenwasserstoffen, Aldehyden und Ketonen, Carbonsäuren und deren Derivaten, Alkoholen, Ethern und Halogenverbindungen sowie Stickstoffverbindungen. Während bei den Kohlenwasserstoffen hauptsächlich neuartige Reaktionen beschrieben sind, liegt der Schwerpunkt bei den Carbonylverbindungen auf deren Synthese, wobei den in letzter Zeit stark bearbeiteten Butenoliden und α -Methylenbutyrolactonen sowie Makroliden breiter Raum gewidmet wird. Ein weiteres Kapitel befaßt sich mit der Synthese von Sauerstoff-, Schwefel- und Stickstoffheterocylen, angefangen bei