

oxycarbazomycin B **4**. Wegen des glatteren Verlaufs der Iminochinon-Cyclisierung ist dieser Weg zu den aromatisierten Carbazolen viel besser (48% Gesamtausbeute an **4**) als die in Schema 1 beschriebene direkte oxidative Cyclisierung des komplexierten Amins **3a** (28% Ausbeute). Unter Ausnutzung der Schutzgruppenfunktion der Tricarbonyleisen-Einheit für das Dien sollten sich Michael-Additionen und Cycloadditionen am Iminochinon durchführen lassen.

Um abschließend die Nützlichkeit dieser Reaktionen für Alkaloid-Synthesen zu demonstrieren, unternahmen wir die erste Totalsynthese des Antibioticums Carbazomycin A **11** (Schema 3). Das benötigte Amin **9** wurde aus 2,3-Dimethylphenol in acht Stufen hergestellt (28% Gesamtausbeute). Die anschließende Verknüpfung mit **1a<sup>2</sup>** zum Komplex **10** (84% Ausbeute) und seine Cyclisierung mit hochaktivem Mangandioxid<sup>[7]</sup> (25% Ausbeute) lieferte Carbazomycin A **11**, dessen spektrale Daten (UV, IR, <sup>1</sup>H-NMR, <sup>13</sup>C-NMR) vollständig mit denen des Naturstoffes übereinstimmen<sup>[6]</sup>. Die Isolierung des metallierten Iminochinons **12** als Nebenprodukt in 17% Ausbeute deutet an, daß sich die Iminochinon-Cyclisierung auch zur Synthese von **11** eignet.

Eingegangen am 16. September 1988 [Z 2969]

- [1] A. J. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 463; A. J. Pearson in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 58, S. 939.
- [2] L. A. P. Kane-Maguire, C. A. Mansfield, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 540.
- [3] A. J. Birch, A. J. Liepa, G. R. Stephenson, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3565.
- [4] A. J. Birch, K. B. Chamberlain, D. J. Thompson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 1900; A. J. Pearson, M. Chandler, *ibid.* 1982, 2641.
- [5] D. P. Chakraborty, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **34** (1977) 299.
- [6] K. Sakano, K. Ishimaru, S. Nakamura, *J. Antibiot.* **33** (1980) 683; K. Sakano, S. Nakamura, *ibid.* **33** (1980) 961; M. Kaneda, K. Sakano, S. Nakamura, Y. Kushi, Y. Itaka, *Heterocycles* **15** (1981) 993.
- [7] A. J. Fatiadi, *Synthesis* 1976, 65.
- [8] U. Pindur, L. Pfeuffer, *Heterocycles* **26** (1987) 325.
- [9] E. Keinan, Y. Mazur, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 1020; C. W. Ong, A. J. Pearson, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2349.
- [10] D. B. Grotjahn, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2091.
- [11] **5**: Monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a = 10.105(1)$ ,  $b = 13.336(2)$ ,  $c = 12.297(2)$  Å,  $\beta = 96.27(1)$ °,  $V = 1647.3(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.485$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 9.30$  cm<sup>-1</sup>; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (Graphit-Monochromator);  $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$ ; 2915 unabhängige Reflexe, davon 2572 mit  $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ,  $R = 0.037$ ,  $R_w = 0.045$  [12].
- [12] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53429, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Aktives Mangandioxid (Merck-Schuchardt, Artikel 805958).
- [14] **7a**: Triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 7.697(4)$ ,  $b = 9.305(5)$ ,  $c = 11.467(6)$  Å,  $\alpha = 107.92(4)$ ,  $\beta = 100.53(4)$ °,  $\gamma = 100.32(4)$ °,  $V = 743.5(7)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.58$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 10.3$  cm<sup>-1</sup>; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (Graphit-Monochromator);  $3^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$ ; 2390 unabhängige Reflexe, davon 2073 mit  $F_0 \geq 4\sigma(F)$ ,  $R = 0.053$ ,  $R_w = 0.051$  [12].
- [15] H.-J. Teuber, G. Staiger, *Chem. Ber.* **87** (1954) 1251.

## 2-Chlor-2*H*-phosphiren/1-Chlor-1*H*-phosphiren-Isomerisierung durch [1,3]-Chlorverschiebung\*\*

Von Oliver Wagner, Michael Ehle und Manfred Regitz\*

2*H*-Azirine **1** sind stabil und nützliche Bausteine in der Heterocyclensynthese<sup>[1]</sup>. Im Gegensatz dazu sind die 1*H*-

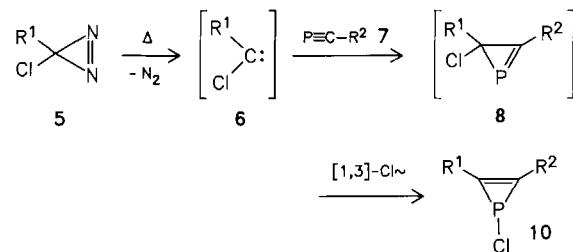
[\*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. O. Wagner, M. Ehle  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

[\*\*] Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 33. Mitteilung.  
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Landesregierung von Rheinland-Pfalz gefördert. - 32. Mitteilung: F. Zurmühlen, M. Regitz, *New J. Chem.* 1988, im Druck.

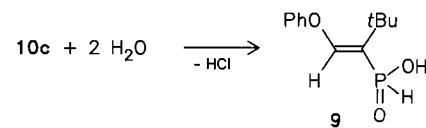
Azirine **2** antiaromatisch und kurzlebig, so daß sie bisher nur durch Absangreaktionen nachgewiesen werden konnten<sup>[2]</sup>. Das Energiegefälle zwischen den beiden Azirinsystemen gibt sich auch in einseitigen Isomerisierungen (**2** → **1**) deutlich zu erkennen<sup>[3]</sup>. Gerade umgekehrte Verhältnisse fanden wir nun bei ungesättigten Dreiringsystemen mit Phosphor als Heteroatom: 2*H*-Phosphirene **3**<sup>[4]</sup> gehen durch Substituentenverschiebung von Kohlenstoff zu Phosphor in 1*H*-Phosphirene **4**<sup>[5]</sup> über.



Erzeugt man Chlorcarbene **6** durch thermische N<sub>2</sub>-Abspaltung aus Diazirinen **5**<sup>[6]</sup> in Gegenwart von Phosphaalkinen **7**<sup>[7]</sup>, so erhält man nach destillativer Aufarbeitung die 1-Chlor-1*H*-phosphirene **10** als stabile, farblose Öle<sup>[13]</sup>.



Ihre Konstitution ist durch Elementaranalysen, die relative Hochfeldlage der <sup>31</sup>P-NMR-Signale sowie das Auftreten zweier für olefinische Dreiringkohlenstoffkerne charakteristischer <sup>13</sup>C-NMR-Signale abgesichert (Tabelle 1). Die Konstitution von **10c** ist zusätzlich durch das Ergebnis der Hydrolyse in wasserhaltigem Ether belegt, die unter Ringöffnung und Spaltung der P-Cl-Bindung zur Vinylphosphonigsäure **9** führt [farblose Kristalle, Fp = 87°C; IR (KBr): ν = 2900 (POH), 2400 cm<sup>-1</sup> (PH); <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.39 (s, 9 H, tBu), 7.21 (m, 6 H, Phenyl- und Olefin-H), 7.35 (d, <sup>1</sup>J<sub>PH</sub> = 568 Hz, PH), 9.88 (br., 1 H, POH); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 29.8 [d, <sup>3</sup>J<sub>PC</sub> = 4.5 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 34.2 [d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 6.9 Hz, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>], 119.5 (d, <sup>1</sup>J<sub>PC</sub> = 125.8 Hz, C<sup>t</sup>Bu), 153.9 (d, <sup>2</sup>J<sub>PC</sub> = 31.3 Hz, COPh]; <sup>31</sup>P-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 29.2].



Als Primärprodukte der bisher unbekannten intermolekularen Carbenaddition an P-C-Dreifachbindungen<sup>[8,9]</sup> sind nur die 2-Chlor-2*H*-phosphirene **8** denkbar; diese sind aber wegen einer schnellen [1,3]-Chlorverschiebung zu **10** nicht isolierbar. Die Auflösung der P-C-Doppelbindung von **8** zugunsten der C-C-Doppelbindung in **10** ist nur einsichtig, wenn letztere keinen antiaromatischen Charakter haben. Dies wiederum setzt voraus, daß sich das Halogen nicht in der Dreiringebene befindet<sup>[10]</sup>.

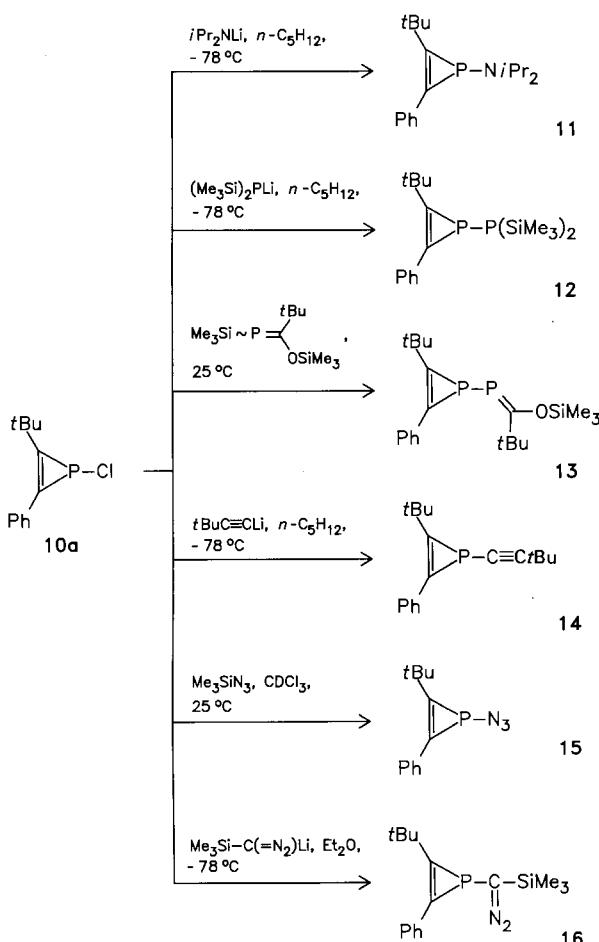
Der Chlorsubstituent in **10** ist leicht nucleophil austauschbar. Reaktionen von **10a** mit einer Reihe von Nucleo-

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen der Synthese, Siedepunkte, Ausbeuten und NMR-Daten der 1-Chlor-1*H*-phosphirene **10a–g**.

Edukte	Pro- dukt	R <sup>1</sup> (aus <b>5</b> )	R <sup>2</sup> (aus <b>7</b> )	Reaktionsbe- dingungen [a]	K <sub>p</sub> [°C] [b]/ p [mbar]	Ausb. [%]	$\delta^{(31)}\text{P}$ [c] R <sup>1</sup> -C	$\delta^{(13)}\text{C}$ [ $^1\text{J}(\text{P},\text{C})$ [Hz]] [d] R <sup>2</sup> -C
<b>5a, 7a</b>	<b>10a</b>	Ph	tBu	–, 30 min, 80°C	150/10 <sup>-2</sup>	63	–73.4	132.6 (69.4) 148.8 (70.6)
<b>5b, 7a</b>	<b>10b</b>	tBu	tBu	–, 30 min, 150°C	120/10 <sup>-2</sup>	33	–67.2	145.6 (67.6)
<b>5c, 7a</b>	<b>10c</b>	PhO	tBu	–, 48 h, 25°C	150/10 <sup>-2</sup>	40	–32.9	148.6 (78.8) 119.9 (53.2)
<b>5d, 7a</b>	<b>10d</b>	MeO	tBu	–, 48 h, 25°C	60/10 <sup>-2</sup>	35	–35.8	151.3 (75.2) 117.5 (54.9)
<b>5a, 7b</b>	<b>10e</b>	Ph	1-Adamantyl	Benzol, 1 h, 90°C	180/10 <sup>-2</sup>	24	–77.6	133.2 (64.0) 147.6 (68.9)
<b>5a, 7c</b>	<b>10f</b>	Ph	(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> Et	(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> O, 1.5 h, 90°C	150/10 <sup>-2</sup>	39	–75.5	134.8 (63.9) 148.4 (70.5)
<b>5c, 7c</b>	<b>10g</b>	PhO	(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> Et	(Me <sub>2</sub> Si) <sub>2</sub> O, 100 h, 25°C	150/10 <sup>-2</sup>	26	–28.8	— —

[a] **10a–d** werden in einem 10fachen Überschuß von **7a** hergestellt; bei **10f, g** dient das aus der Synthese des Phosphaalkins stammende Hexamethyldisiloxan als Solvens. Die unterschiedlichen Reaktionstemperaturen werden durch die Zersetzungstemperaturen der Diazirine **5** bestimmt. [b] Ofentemperatur bei der Kugelrohrdestillation. [c] CDCl<sub>3</sub>, 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (extern), 80.8 MHz. [d] CDCl<sub>3</sub>, TMS (intern), 50.2 MHz.

philen (Schema 1) – teils bei 25, teils bei –78°C – führten zu einer breiten Palette neuer funktionalisierter 1*H*-Phosphirene (**11–16**); sie sind wie **10a–g** hydrolyseempfindlich.



Schema 1. Nucleophile Substitutionen an **10a**. Für Daten der Produkte siehe Tabelle 2.

Daß der ungesättigte Dreiring von **10a** bei allen Substitutionsreaktionen erhalten bleibt, zeigen schon die Lagen der <sup>31</sup>P- und <sup>13</sup>C-NMR-Signale der Produkte (Tabelle 2), die mit denen der Signale von **10** vergleichbar sind. Die Untersuchung der Reaktivität von **11–16** wird zeigen, ob solchen Verbindungen ein ähnliches Synthesepotential kommt wie entsprechend substituierten Cyclopropen.

Tabelle 2. Einige physikalische Daten der 1*H*-Phosphirene **11–16** [a].

<b>11:</b> Farbloses Öl, K <sub>p</sub> =150°C/10 <sup>-2</sup> mbar; <sup>1</sup> H-NMR: δ=1.13 [d, <sup>3</sup> J(H,H)=7.5 Hz, 12H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 1.38 (s, 9H, tBu), 3.15 [m, 2H, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]; <sup>13</sup> C-NMR: δ=23.9 [d, <sup>3</sup> J(P,C)=7.3 Hz, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 24.0 [d, <sup>3</sup> J(P,C)=6.2 Hz, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 29.9 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 34.1 [d, <sup>2</sup> J(P,C)=6.4 Hz, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 43.2 [d, <sup>2</sup> J(P,C)=5.7 Hz, CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ], 130.8 (d, <sup>1</sup> J(P,C)=48.2 Hz, =CPh), 149.5 (d, <sup>1</sup> J(P,C)=58.6 Hz, =CtBu); <sup>31</sup> P-NMR: δ=–127.2
<b>12:</b> Farbloses Öl, K <sub>p</sub> =180°C/10 <sup>-2</sup> mbar; <sup>13</sup> C-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ=2.5, 2.7 (jeweils d, jeweils d, <sup>2</sup> J(P,C)=2.8 Hz, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 29.5 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 34.4 [d, <sup>2</sup> J(P,C)=5.2 Hz, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 116.2 (d, <sup>1</sup> J(P,C)=47.7 Hz, =CPh), 137.6 (d, <sup>1</sup> J(P,C)=47.4 Hz, =CtBu); <sup>31</sup> P-NMR: δ=–167.2, –172.6 (jeweils d, jeweils <sup>1</sup> J(P,P)=261 Hz)
<b>13 (E-Isomer):</b> Gelbes Pulver, Fp=49°C; <sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ=0.69 (d, <sup>5</sup> J(P,H)=1.4 Hz, 9H, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 1.35 (d, <sup>4</sup> J(P,H)=1.8 Hz, 9H, tBu an Phosphaalkeneinheit), 1.48 (s, 9H, tBu am Ring); <sup>13</sup> C-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ=1.59 [d, <sup>4</sup> J(P,C)=10.4 Hz, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 29.5 [d, <sup>3</sup> J(P,C)=8.6 Hz, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> an Phosphaalkeneinheit], 29.6 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> am Ring], 34.2 [d, <sup>2</sup> J(P,C)=6.1 Hz, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> am Ring], 44.5 [d, <sup>2</sup> J(P,C)=18.8 Hz, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> an Phosphaalkeneinheit], 112.9 (dd, <sup>1</sup> J(P,C)=44.9, <sup>2</sup> J(P,C)=6.1 Hz, =CPh), 131.1 (dd, <sup>1</sup> J(P,C)=52.3, <sup>2</sup> J(P,C)=3.7 Hz, =CtBu), 226.2 (dd, <sup>1</sup> J(P,C)=83.4, <sup>2</sup> J(P,C)=6.6 Hz, P=C); <sup>31</sup> P-NMR: δ=166.7, –176.8 (jeweils d, jeweils <sup>1</sup> J(P,P)=263.5 Hz)
<b>14:</b> Farbloses Öl, K <sub>p</sub> =120°C/10 <sup>-2</sup> mbar; IR: $\tilde{\nu}=2160 \text{ cm}^{-1}$ (C≡C); <sup>1</sup> H-NMR: δ=1.08 (s, 9H, tBu an Acetyleneinheit), 1.42 (s, 9H, tBu am Ring); <sup>13</sup> C-NMR: δ=27.9 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> an Acetyleneinheit], 29.4, 30.9 (jeweils s, jeweils C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 34.3 [d, <sup>2</sup> J(P,C)=6.9 Hz, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> am Ring], 83.8 (d, <sup>1</sup> J(P,C)=110.2 Hz, P=C≡C), 96.9 (d, <sup>2</sup> J(P,C)=20.6 Hz, P=C≡C), 116.2 (d, <sup>1</sup> J(P,C)=43.1 Hz, =CPh), 133.5 (d, <sup>1</sup> J(P,C)=49.1 Hz, =CtBu); <sup>31</sup> P-NMR: δ=–228
<b>15:</b> Farbloses Öl, nicht destilliert; IR: $\tilde{\nu}=2090 \text{ cm}^{-1}$ (N <sub>3</sub> ); <sup>13</sup> C-NMR: δ=29.4 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 33.5 [d, <sup>2</sup> J(P,C)=6.2 Hz, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 130.5 (d, <sup>1</sup> J(P,C)=66.3 Hz, =CPh), 146.6 (d, <sup>1</sup> J(P,C)=62.8 Hz, =CtBu); <sup>31</sup> P-NMR: δ=–106.7
<b>16:</b> Gelbes Öl, nicht destilliert; IR: $\tilde{\nu}=2040 \text{ cm}^{-1}$ (C=N <sub>2</sub> ); <sup>1</sup> H-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ=0.27 (s, 9H, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ), 1.39 (s, 9H, tBu); <sup>13</sup> C-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ=–1.1 [d, <sup>3</sup> J(P,C)=3.0 Hz, Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 29.1 [s, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 30.3 (d, <sup>1</sup> J(P,C)=63.5 Hz, P=C=N <sub>2</sub> ), 32.8 [d, <sup>2</sup> J(P,C)=6.5 Hz, C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ], 120.6 (d, <sup>1</sup> J(P,C)=48.9 Hz, =CPh), 138.4 (d, <sup>1</sup> J(P,C)=56.2 Hz, =CtBu); <sup>31</sup> P-NMR (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> ): δ=–178.8

[a] IR-Spektren als Film, <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und <sup>31</sup>P-NMR-Spektren mit 200 MHz-Gerät in CDCl<sub>3</sub> [TMS (int.) bzw. 85proz. H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (ext.)], falls nichts anderes angegeben ist. Die K<sub>p</sub>-Angaben ergeben sich aus Kugelrohrdestillationen.

### Arbeitsvorschrift

**10a:** Die Lösung von 0.48 g (2.5 mmol) **5a** [6] in **7a** im Überschuß (2.0 g, 20 mmol) [7] wird in einem Druck-Schlenkrohr (Schutzschild) 30 min auf 80°C erhitzt. Die tiefbraune Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Überdruck ausgeglichen, nicht umgesetztes **7a** bei 25°C/10<sup>-2</sup> mbar abgezogen (und in einer Kühlzelle bei –200°C zurückgewonnen) und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation [150°C (Ofentemperatur)/10<sup>-2</sup> mbar] gereinigt. Ausbeute: 0.36 g (63%) farbloses Öl.

**13:** Die Lösung von 0.45 g (2.0 mmol) **10a** in (2,2-Dimethyl-1-trimethylsiloxy-1-propyliden)trimethylsilylphosphan [11] im Überschuß wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt (<sup>31</sup>P-NMR-Kontrolle); die Rohlösung enthält die E/Z-Isomere im Verhältnis 5:1 [12]. Nach Zugabe von 3 mL Pentan und Kühlen auf –78°C fällt (E)-**13** aus. Ausbeute: 0.37 g (49%) gelbes, amorphes Pulver, Fp=49°C.

Eingegangen am 19. August 1988 [Z 2933]

## CAS-Registry-Nummern:

(Me<sub>2</sub>Si)<sub>2</sub>PLi: 59624-91-8 / Me<sub>2</sub>SiP=C(tBu)OSiMe<sub>3</sub>: 78114-26-8 / tBuC≡CLi: 37892-71-0 / Me<sub>2</sub>SiN<sub>3</sub>: 4648-54-8 / Me<sub>2</sub>SiC(N<sub>2</sub>)Li: 84645-45-4 / **5a**: 4460-46-2 / **5b**: 4900-03-2 / **5c**: 82849-43-2 / **5d**: 4222-27-9 / **7a**: 78129-68-7 / **7b**: 101055-70-3 / **7c**: 117972-60-8 / **10a**: 118398-71-3 / **10b**: 118398-72-4 / **10c**: 118398-73-5 / **10d**: 118398-74-6 / **10e**: 118398-75-7 / **10f**: 118398-76-8 / **10g**: 118398-77-9 / **11**: 118398-78-0 / **12**: 118398-79-1 / **13**: 118398-80-4 / **14**: 118398-81-5 / **15**: 118398-82-6 / **16**: 118398-83-7.

- [1] A. Padwa, A. D. Woulhouse in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7. Pergamon, Oxford 1984, S. 47 ff.
- [2] M. Regitz, B. Arnold, D. Danion, H. Schubert, G. Fusser, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90 (1981) 615.
- [3] Vgl. [1], S. 87.
- [4] Eine Verbindung vom Typ **3** ist erst seit kurzem bekannt: O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1257.
- [5] Isomere des Typs **4** mit Alkyl- und Arylsubstituenten am Phosphor sind länger bekannt: F. Mathey, *Angew. Chem.* 99 (1987) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 275, zit. Lit.
- [6] **5a**: A. Padwa, M. J. Pulwer, T. J. Blacklock, *Org. Synth.* 60 (1981) 54; **5b**: W. H. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4396; **5c**: R. A. Moss, L. A. Perez, J. Wlostowska, W. Guo, K. Krogh-Jespersen, *J. Org. Chem.*

47 (1982) 4177; **5d**: N. P. Smith, J. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1979, 1298.

- [7] **7a**: G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 16; verbesserte Synthese: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645; **7b**: T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* 1986, 31; **7c**: W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 39.
- [8] Intramolekularer Ringschluß von Phosphaalkenylcarbenen siehe [4].
- [9] Addition eines Silandiols an Phosphaalkine: A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* 99 (1987) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 776; Addition eines Germandiols an **7a**: A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 753.
- [10] Für den *P*-Phenylrest in 1,2,3-Triphenyl-1*H*-phosphiren ist dies durch Kristallstrukturanalyse belegt: A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 45.
- [11] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430 (1977) 66.
- [12] Zur Konfigurationszuordnung siehe G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 7; weitere Beispiele siehe Zitate für **7b** und **7c** in [7].
- [13] Anmerkung bei der Korrektur (30. Dezember 1988): (1-Chlor-2,3-diphenyl-1*H*-phosphiren)pentacarbonylwolfram wurde kürzlich unabhängig von uns synthetisiert. Beim Ablösen des Metalls wird allerdings das erwartete Chlorphosphiren zu Bis(2,3-diphenyl-1*H*-phosphiren-1-yl)ether hydrolysiert: B. Dechamps, F. Mathey, *New J. Chem.* 1989, im Druck.

## BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 11 61, D-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

**Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers und die zur Entwicklung dieser Kraft geeigneten Maschinen.** Von S. Carnot. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden 1988. LXIV, 144 S., geb. DM 98.00. – ISBN 3-528-08542-8

Thermodynamik, gekonnt angewandt, ist ein sehr nützliches Werkzeug für die Planung von chemischen und anderen Anlagen, sie ist und bleibt eine wirksame und zuverlässige Hilfe beim Erschließen neuer und beim Vertiefen bestehender Gebiete im weiten Bereich der Natur- und Ingenieurwissenschaften. Zu den Werken, die am Anfang der Thermodynamik stehen, gehört Carnots „Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu“. Es wurde von Ostwald in die „Klassiker der exakten Wissenschaften“ aufgenommen und von ihm selbst mit obigem Titel übersetzt. Jetzt erscheint das Werk neu, erweitert um ein Vorwort, eine Einführung und Erläuterungen zum Text von R. Fox.

Carnots Buch verdient auch heute unser Interesse. Einmal ist es ein wesentlicher Beitrag zur Entstehung der

Thermodynamik, dann verdeutlicht es, wie ein kluger Kopf mit den Vorstellungen seiner Zeit und mit den zum Teil widersprüchlichen experimentellen Ergebnissen umgeht, wie er abwägt. Schließlich zeigt es die der Dampfmaschine zugrundeliegenden Prinzipien auf.

„Das Studium dieser Maschine ist von höchstem Interesse, denn ihre Wichtigkeit ist ungeheuer und ihre Anwendung steigert sich von Tag zu Tag“. Carnots Einleitung zu seinem Buch könnte heute als Vorbild für die Begründung zu einem Forschungsantrag für irgendein „aktuelles Projekt“ dienen, manches überzeugende Argument kann direkt übernommen werden. Dabei dürfte das Buch auf die Entwicklung der Dampfmaschine zu seiner Zeit kaum Einfluß gehabt haben. Es richtete sich vorzugsweise an Ingenieure, aber für sie waren Carnots Überlegungen nicht konkret genug. Den rechten Weg konnten sie auch so letztlich kaum verfehlt, denn Wirtschaftlichkeit und guter Wirkungsgrad waren damals nicht zu trennen.

Zur Herleitung eines Modellprozesses für die Wirkungsweise der Dampfmaschine ging Carnot von der Vorstellung eines Wärmestoffes aus (nicht der Wärmebegriff im heutigen Sinne!), der die Tendenz hat, sich zu niedrigen Temperaturen hin ins Gleichgewicht zu setzen, und der dabei Volumenarbeit leisten kann. Er behandelt die isotherme Expansion und Kompression für ideale Gase eingehend, ohne daß dabei die Konstanz der inneren Energie angesprochen wird. (Für den Gay-Lussacschen Versuch bietet er Deutungen an, die mit der Wärmestofftheorie nicht im Widerspruch stehen.) Auch die Kompression ohne Austausch von „Wärmestoff“ (adiabatische Kompression) wird diskutiert, ebenso  $C_p - C_v = R$  und der Zusammenhang  $\kappa = C_p/C_v$  mit der Gasart. Als sehr wichtig wird von ihm angesehen, daß der als thermodynamisch optimal erkannte Kreisprozeß mit den beiden Wärmebädern, der seinen Namen trägt, nicht vom Arbeitsmedium abhängt. Überlegungen zur Verbesserung des Wirkungsgrades führen ihn bis zum Verbrennungsmotor.