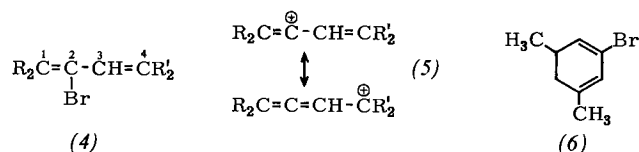


und Acetylen-Derivate nach dem S_N1 -E1-Mechanismus. Eine ähnliche Reaktionsförderung bewirken Alkenyl- (2b)^[2] und Cyclopropyl-Substituenten (2c)^[3].

Im Falle von α -aryl-substituierten Vinylbromiden vom Typ (2a) ist die Reaktionsgeschwindigkeit in voraussehbarer Weise vom Substituenten am Benzolring abhängig. Sie wird aber von der Wasserstoffionenkonzentration des Mediums nicht beeinflusst, so daß eine säurekatalysierte Addition über die Zwischenstufe (3)^[4] ausgeschlossen werden kann.



Bei der Solvolyse von 2-Brom-1,3-dienen (4) ist bemerkenswert, daß eine oder zwei Methylgruppen an C-1 [(4), $R=CH_3$] die Reaktionsgeschwindigkeit praktisch nicht beeinflussen. Hingegen erhöhen zwei Methylgruppen an C-4 [(6), $R'=CH_3$] die Reaktionsgeschwindigkeit um

mehr als fünf Zehnerpotenzen, wie aufgrund der Elektronenverteilung im mesomeren Vinyl-Kation (5) erwartet werden konnte. Diese Elektronendelokalisation setzt voraus, daß C-1, C-2 und C-3 die von der allenartigen Grenzformel geforderte lineare Anordnung besitzen. Wird dies verhindert, wie im cyclischen 2-Bromdien (6), so tritt die notorische Reaktionsträgheit der Vinylhalogenide wieder in Erscheinung^[5]. Vinyl-Kationen weisen viele Merkmale gewöhnlicher Carbenium-Ionen auf, wie die Neigung zur Isomerisierung^[6] oder Umlagerung über Ionenpaare. Eingehende mechanistische Untersuchungen sind in mehreren Laboratorien im Gange.

[GDCh-Ortsverband Leverkusen, am 19. April 1972] [VB 338]

- [1] C. A. Grob u. G. Cseh, *Helv. Chim. Acta* 47, 194 (1964).
- [2] C. A. Grob u. R. Spaar, *Tetrahedron Lett.* 1969, 1439; *Helv. Chim. Acta* 53, 2119 (1970).
- [3] M. Hanack u. T. Bässler, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 2117 (1969); S. A. Sherrod u. R. G. Bergmann, *ibid.* 91, 2115 (1969).
- [4] C. A. Grob u. H. R. Pfaendler, *Helv. Chim. Acta* 54, 2060 (1971).
- [5] C. A. Grob u. H. R. Pfaendler, *Helv. Chim. Acta* 53, 2130 (1970).
- [6] C. A. Grob u. R. Nussbaumer, *Helv. Chim. Acta* 54, 2528 (1971).

RUNDSCHAU

Die Bildung von Alkalimetallkomplexen in Lösung behandelt R. Winkler in einer Übersichtsarbeit. Zuerst werden allgemeine Eigenschaften von Komplexbildungsreaktionen beschrieben, dann die besonderen der Komplexe von Alkalimetall-Ionen. Einer Erörterung der Meßmethoden für die Geschwindigkeits- und Gleichgewichtskonstanten der Bildung von Alkalimetallkomplexen mit dem Modell- und Indikatorliganden Murexid in Methanol folgt eine eingehende Diskussion der Eigenschaften biologischer Substanzen mit spezifischer Transportfähigkeit für Alkalimetall-Ionen, z. B. Antibiotika mit Cyclopeptid-, Cyclodepsipeptid- oder Makrolidstruktur. [Kinetics and Mechanism of Alkali Ion Complex Formation in Solution. Structure and Bonding 10, 1–24 (1972); 38 Zitate]

[Rd 503 –H]

Die Bindungseigenschaften anorganischer Pseudohalogenide mit den dreiatomigen Gruppen Azid, Fulminat, Cyanat und Thiocyanat diskutiert Z. Iqbal. Daten über die Geometrien der Moleküle und Gitterstrukturen, Schwingungs- und Elektronenspektren, Gitterenergien und Bildungswärmen werden zu Vergleichen zwischen den Stoffklassen herangezogen. Ein gesonderter Abschnitt befaßt sich mit dem aus dem Rahmen fallenden thermischen Verhalten der Azide und Fulminate. [Intra- and Inter-Molecular Bonding and Structure of Inorganic Pseudohalides with Triatomic Groupings. Structure and Bonding 10, 25–55 (1972); 86 Zitate]

[Rd 504 –H]

Die derzeitigen Vorstellungen über die Bindung in Carbonyl-Metall-Verbindungen werden von P. S. Braterman abgehandelt. Die qualitative Beschreibung der Bindung zwischen Metall und Kohlenstoff im Rahmen der Theorie der Molekülorbitale wird erläutert, desgleichen die Bindungsverhältnisse in mehrkernigen Verbindungen ohne und mit direkter Metall-Metall-Wechselwirkung. Ein kürzerer zweiter Abschnitt befaßt sich mit den theoretischen Versuchen, Energiezustände von Carbonylen quantitativ zu erfassen. [Spectra and Bonding in Metal Carbonyls, Part A: Bonding. Structure and Bonding 10, 57–86 (1972); 110 Zitate]

[Rd 505 –H]

Spektren und Strukturen der Tetracyanokomplexe von Platin, Palladium und Nickel werden in zwei Arbeiten von S. Jerome-Lerutte und M. L. Moreau-Colin behandelt. Die erste befaßt sich mit den Schwingungsspektren dieser Verbindungsklasse und den daraus abgeleiteten Kraftkonstanten, die zweite mit den Elektronenspektren; hier wird jeweils zwischen den Spektren „freier“ Ionen (in Lösungen) und den Spektren im Kristallverband unterschieden. Schließlich wird auch auf die Lumineszenz der Tetracyanoplatinate eingegangen. [Vibrational Spectra and Structural Properties of Complex Tetracyanides of Platinum, Palladium, and Nickel. Structure and Bonding 10, 153–166 (1972); 35 Zitate. – Electronic Spectra and Structural Properties of Complex Tetracyanides of Platinum, Palladium, and Nickel. *Ibid.* 10, 167–190 (1972); 33 Zitate]

[Rd 508 –H]