

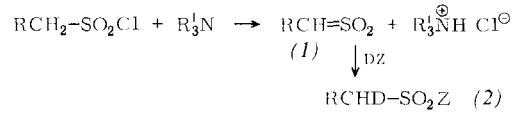
Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Theorie und beobachtbare Kennzeichen der Jahn-Teller-Effekte bespricht *I. B. Bersuker* in einer Übersicht. Nach einer kurzen Erörterung der theoretischen Grundlagen werden die adiabatischen Potentiale für bahnentartete und zufällig entartete Zustände abgeleitet. Die Ergebnisse werden für eine qualitative Diskussion der Stereochemie, der Kristallchemie, der Form breiter Elektronenbanden und der polarisierten Lumineszenz verwendet. Eine strengere Auswertung der vibronischen Gleichungen führt zu einigen neuartigen spektroskopischen Effekten, z. B. Mikrowellen- und Ultraschallabsorption, charakteristischen ESR- und Mößbauer-Spektren, Aufspaltung von Null-Phononen-Linien usw. Die Folgerungen, die sich aus Jahn-Teller-Instabilitäten auf dem Gebiet der Reaktionsmechanismen ergeben, werden nicht besprochen. [The Jahn-Teller Effect in Crystal Chemistry and Spectroscopy. *Coord. Chem. Rev.* 14, 357–412 (1975); 105 Zitate]

[Rd 784 –H]

Mit Sulfenen (1), den Sulfonyl-Analoga der Ketene, befaßt sich *J. F. King* in einer Übersicht. Ein Beweis für die Existenz der Sulfene ist z. B. die nahezu ausschließliche Bildung von (2) bei der Umsetzung von Sulfonylchloriden mit Basen in Gegenwart deuterierter Substrate DZ (z. B. D_2O , $R''OH$). Die Reaktionen, bei denen Sulfene entstehen, und die Umsetzungen



dieser instabilen Verbindungen sind z. T. in Tabellenform zusammengestellt. Typisch neben der Sulfonylierung von z. B. Alkoholen und Aminen sind Cycloadditionen zu drei- und viergliedrigen Ringen. [The Return of Sulfenes. *Accounts Chem. Res.* 8, 10–17 (1975); 97 Zitate]

[Rd 773 –L]

Das Prinzip der harten und weichen Säuren und Basen (HSAB) in der organischen Chemie bespricht *T. L. Ho*. Die „harten“ Spezies haben i. a. kleine Atomradien und hohe effektive Kernladungen und sind schwach polarisierbar, für die „weichen“ gilt das Gegenteil. Nach dem HSAB-Prinzip zeigen Säuren eine höhere Affinität zu Basen der gleichen Klasse (und umgekehrt). – Der Hauptteil der Übersicht befaßt sich mit der Selektivität von Reaktionen wie der Alkylierung und/oder Acylierung etwa von β -Propiolacton, der *C*- und/oder *O*-Alkylierung von Enolaten und verwandten Verbindungen, Reaktionen von Organoschwefel- und -phosphorverbindungen sowie Additionsreaktionen. [The Hard Soft Acids Bases (HSAB) Principle and Organic Chemistry. *Chem. Rev.* 75, 1–20 (1975); 263 Zitate]

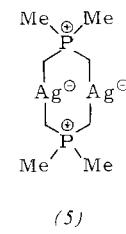
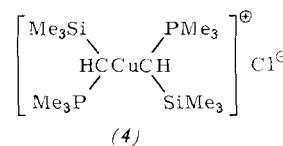
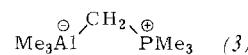
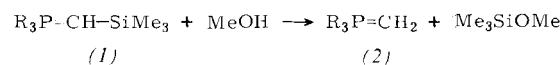
[Rd 779 –L]

Eine Klassifizierung der photochemischen Reaktionen stammt von *W. G. Dauben, L. Salem und N. J. Turro*. Grundgedanke ist die Annahme, daß alle photochemischen Reaktionen

organischer Moleküle durch die Erzeugung von Primärprodukten kontrolliert werden, welche den Charakter von Diradikalen haben. Man braucht nur ein einziges Energiediagramm zu konstruieren; aus diesem lassen sich die Minimalanforderungen ablesen, die an einen Reaktionsmechanismus zu stellen sind, sowie Voraussagen über den Reaktionsablauf ableiten. Welchen von mehreren möglichen Reaktionswegen das System wählt, ist noch nicht zu berechnen. [A Classification of Photochemical Reactions. *Accounts Chem. Res.* 8, 41–54 (1975); 42 Zitate]

[Rd 776 –L]

Über Ylide in der anorganischen Chemie berichtet *H. Schmidbaur*. Si-haltige Ylide wie (1) reagieren unter Desilylierung zu salzfreien Trialkylphosphoniumalkyliden (2); durch Umsilylierung sind kompliziertere Silicium-ylide zugänglich. Außer den Homologen von Si und P können auch Hauptgruppenelemente wie Al, Ga und Mg Ylide bilden, z. B. (3). Die Ylide



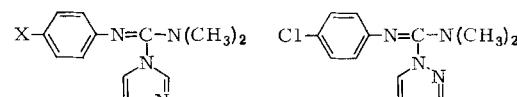
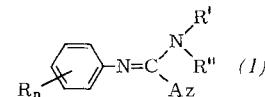
von Übergangsmetallen sind thermisch ungewöhnlich stabil. So zersetzt sich (4) erst bei $124^\circ C$; (5) läßt sich sogar bei $150^\circ C/0.1$ Torr sublimieren. – Als weitere „Ylidbildner“ genannt werden u. a. Zn, Cd, Hg, Au, Co, Ni, Pd, Pt und Cr. [Accounts Chem. Res. 8, 62–70 (1975); 85 Zitate]

[Rd 777 –L]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Als neue Unkrautbekämpfungsmittel werden guanidinartige Verbindungen mit einem Azolylrest der Formel (1) bean-



R = Halogen, Alkyl, OAlkyl, SAlkyl; n = 0–5; R', R'' = H, Alkyl, Cycloalkyl, OAlkyl etc.; Az = Azolylrest mit 1 bis 3 Stickstoffatomen im Ring

sprucht. Besonders hervorgehoben werden die Verbindungen (2)–(4). [DOS 2321330; Bayer AG, Leverkusen]

[PR 268 –S]