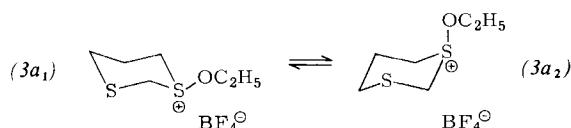


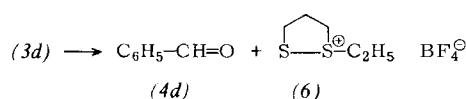
Ein Tieftemperatur-¹H-NMR-Experiment [in (CD₃)₂CO; T bis -106°C] deutete nicht auf einen konformativen Prozeß im Sinne der Äquilibrierung (3a₁) \rightleftharpoons (3a₂). Die durch W-



Kopplung hervorgerufene Aufspaltung der A-Resonanz des AB-Dubletts der C-2-Protonen ($J_{2e,6e} = 2.5$ Hz) bei *tieferem* Feld, die Größe der geminalen Kopplungskonstante ($^2J_{AB} = 12$ Hz)^[8] sowie die Separierung von H_{6e} und H_{6a} um ca. 0.4 ppm im ¹H-NMR-Spektrum (100 MHz) deuten auf die nahezu ausschließliche Beteiligung des Konformers (3a₁).

Konformativ fixierte Formen liegen auch bei den Salzen (3b)-(3g) vor; (3b) und (3c) enthalten geringe Anteile an *cis*-Isomeren.

Einen neuen intramolekularen Zerfall beobachteten wir bei (3d), das in wasserfreiem Dichlormethan bei Raumtemperatur in etwa 1 h quantitativ Benzaldehyd (4d) und 1-Ethyl-1,2-dithiolium-tetrafluoroborat (6) ergibt.



Das Salz (6) wurde als 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonat (6') (Zersp. 153–154°C) isoliert [¹H-NMR (CD₃CN) von (6'): 1.41 (t, 3H), 2.74 (t von t, 2H), 3.32 (q, 2H), 3.75 (t, 2H), 3.99 (t, 2H), Zuordnung durch Protonen-Entkopplung]. Der

Spektrenhabitus entspricht dem des 1,2-Dithiolan-1,1-di-oxids^[9].

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Synthese von (3): 6 bis 8 mmol (1) werden unter Feuchtigkeitsausschluß in 15 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ gelöst und mit 2 g Molekularsieb (4 Å, Fa. MERCK) versetzt. Bei 0°C fügt man die äquimolare Menge (2) in 10 ml wasserfreiem CH₂Cl₂ zu und röhrt bis zu 3 h unter Argon. Man füllt das Salz (3) mit wasserfreiem Ether, dekantiert ab und trocknet das Rohprodukt bei 0.1 Torr/25°C über P₄O₁₀. Die Salze (3') werden durch Zugabe einer konzentrierten ethanolischen Lösung von Pikrylsulfonsäure zum rohen (3) erhalten und lassen sich aus Acetonitril/Ether oder CH₂Cl₂/Ether umfällen.

Regenerierung von (4): Das getrocknete rohe Tetrafluoroborat (3) wird mit Wasser (5°C) versetzt. Nach wenigen Minuten wird von (5) abfiltriert und der Aldehyd (4) unmittelbar aufgearbeitet oder als 2,4-Dinitrophenylhydrazone gefällt.

Eingegangen am 13. November 1978 [Z 148]

- [1] Übersicht der Hydrolysemethoden: B.-T. Gröbel, D. Seebach, *Synthesis* 1977, 357.
- [2] R. Kuhn, F. A. Neugebauer, *Chem. Ber.* 94, 2629 (1961).
- [3] Übersicht: D. Seebach, *Synthesis* 1969, 17.
- [4] Übersicht der Oxidationen mit NaIO₄: A. J. Fatiadi, *Synthesis* 1974, 229.
- [5] F. A. Carey, O. D. Dailey, Jr., W. C. Hutton, *J. Org. Chem.* 43, 96 (1978).
- [6] I. Stahl, Dissertation, Universität Gießen 1973.
- [7] Übersicht: J. P. Marino in: *Topics in Sulfur Chemistry*. Vol. 1. Thieme, Stuttgart 1976, S. 68.
- [8] J. B. Lambert, S. J. Featherman, *Chem. Rev.* 75, 611 (1975).
- [9] L. Field, R. B. Barbee, *J. Org. Chem.* 34, 316 (1969).

NEUE BÜCHER

Fundamentals of Chemical Relaxation (Monographs in Modern Chemistry 10). Von H. Strehlow und W. Knoche. Verlag Chemie, Weinheim 1977. 1. Aufl., X, 133 S., 41 Abb., 12 Tab., geb. DM 68.00.

Die Relaxationsmethoden für die Messungen schneller Reaktionen, die im wesentlichen auf *Eigen* zurückgehen, haben unsere Kenntnisse über Kinetik und Mechanismen chemischer Reaktionen außerordentlich erweitert. In die Lehrbücher der physikalischen Chemie, selbst in die der chemischen Kinetik, haben diese Untersuchungsmethoden aber nur streifend Eingang gefunden. Deshalb ist die Mühe der Autoren, einen zusammenfassenden Überblick über die Relaxationsmethoden zu geben, sehr zu begrüßen.

Die Autoren steigen dabei in die Theorie nur so weit ein wie für das Verständnis nötig, ohne jedoch die erforderliche Genauigkeit zu vernachlässigen. Deshalb ist die Monographie auch von weniger fortgeschrittenen Studenten leicht zu lesen.

Behandelt werden die Temperatur-, Druck- und Feldsprungmethode sowie die auf Ultraschallabsorption und dielektrischen Verlusten beruhenden „stationären“ Meßmethoden, wobei jeweils neben der Theorie auch experimentelle Anordnungen beschrieben und Rechenbeispiele gegeben werden. Vergleiche der Relaxationsmethoden untereinander sowie mit anderen auf schnelle Reaktionen ansprechenden Methoden zeigen dem Leser, wann er mit Vorteil welche Methode anwenden kann. In den Folgekapiteln wird anhand der Theorie und einiger ausgewählter praktischer Beispiele dargelegt, welche Informationsgrößen aus den Relaxationsmessungen bei optimaler Versuchsdurchführung gewonnen werden können.

Ein vorzügliches Buch, das sich trotz gestraffter Darstellung durch Klarheit und Präzision auszeichnet, dessen Preis jedoch keinesfalls angemessen erscheint.

Ulrich Schindewolf [NB 450]

Koordinationschemische Katalyse organischer Reaktionen. Von H. Pracejus. Technische Fortschrittsberichte, Band 64. Verlag Theodor Steinkopff, Dresden 1977. 287 S., 174 Abb., 12 Tab., geb. ca. DM 50.00.

Auf weniger als 300 DIN-A-5-Seiten hat Pracejus erfolgreich versucht, eine deutschsprachige Zusammenfassung des Gesamtgebietes der koordinationschemischen Katalyse aus der Sicht des Organikers vorzulegen, in die mechanistische Vorstellungen lediglich als die Ordnung förderndes Prinzip Eingang fanden, in der jedoch kinetische (die mechanistischen Vorstellungen begründende) Untersuchungen bewußt nur am Rande erwähnt werden.

Das nach Einführung (21 Seiten) in die Kapitel Hydrierung und Dehydrierung (18), Isomerisierung und Disproportionierung (12), Oxidation (21), nichtoxidative Knüpfung von C-Heteroatom-Bindungen (14), Dimerisation und Oligomerisation (44), Polymerisation (42), Synthesen mit C₁-Verbindungen (60) gegliederte Büchlein behandelt im letzten Kapitel Beziehungen zwischen homogener und heterogener Katalyse bei Koordinationskatalysatoren (trägerfixierte Komplexverbindungen als Katalysatoren (1), Methoden zur Trägerfixierung (8), Besonderheiten von trägerfixierten Komplexkatalysatoren (3)) und schließlich auf 6 Seiten koordinationschemische Phänomene bei der Katalyse an Metallen und Metalloxiden.