

Tabelle 1. Einige physikalische Daten der Verbindungen (4), (6) und (9).

Verb.	Ausb. [%]	Kp [°C] 10 ⁻² Torr [a]	Si CMe ₃	¹ H-NMR. δ-Werte, J [Hz][b] C CMe ₃ H ² H ³ (J(H ² ,H ³))	H ⁵ (J(H ³ ,H ⁵))	H ⁶ (J(H ⁵ ,H ⁶))	—CH ₂ CR—CR'CH ₂ —
(4)	—	75–90	0.98 (s)	1.03 (s) 5.99 (d) 7.11 (dd) (15.0)	5.86 (td) (≈ 2.0)	1.75 (d) (5.5)	
(6)	29	Fp = 204 °C	0.93 (s)	1.03 (s) 5.59 (d) 7.02 (dd) (15.0)	5.72 (dd) (≈ 1.5)	1.92 (d) (9.5)	
(9a)	56	80–90	0.88 (s)	1.06 (s) 5.53 (d) 7.00 (dd) (14.0)	5.87 (dd) (≈ 1.5)		Bandenkomplex 0.96–2.63 CH ≈ 5.77 (m)
(9b)	68	90–100	0.86 (s)	1.04 (s) 5.81 (d) 6.94 (dd) (14.6)	5.73 (m) (1.66)		Bandenkomplex 0.84–2.51 CH ≈ 5.40–5.57 (m)
(9c)	53	100–110	0.86 (s)	1.04 (s) 5.76 (dd) 6.92 (dd) (14.6) [c]	5.68 (ddd) (1.58)		Bandenkomplex 0.83–2.50

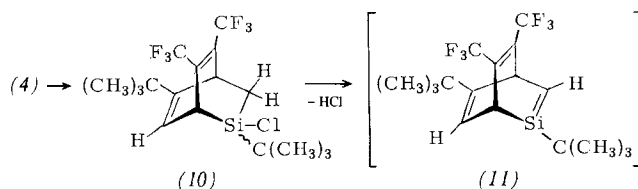
[a] Mikrodestillation im rotierenden Kugelrohr. [b] Lösungsmittel CDCl₃. [c] J(H²,H⁵) = 1.05 Hz (90 MHz).

Tabelle 2. Massenspektren der Verbindungen (9) und (6) (Varian MAT 5, 70 eV).

Verb.	M ⁺ m/e	(5) ⁺ m/e	[(5) ⁺ - CH ₃] ⁺ m/e	[(5) ⁺ - C ₄ H ₉] ⁺ m/e
(9a)	260 (15.5%)	206 (100%) m* 163.2	191 (45%) m* 177.1	149 (58%) m* 107.8
(9b)	274 (20%)	206 (100%) m* 154.9	191 (49.5%) m* 177.1	149 (52%) m* 107.8
(9c)	288 (28%)	206 (100%) m* 147.3	191 (11.5%) m* 177.1	149 (57%) m* 107.8
(6) [a]	412 (45.5%)	206 (44%)	191 (54%)	149 (100%)

[a] Weitere Fragmente: [M - C₄H₉]⁺, 355 (28%); m* 305.9; (5)⁺ - CH₃⁺, 221 (93%).

Hexafluorbutin als Dienophil reagiert in Gegenwart von (4) auch bei -100 °C augenblicklich mit LiN(iPr)₂ [oder LiN(Si(CH₃)₃)₂] zu braunen, unlöslichen Produkten, und das Edukt (4) wird zurückerhalten. Ähnlich verlaufen die Umsetzungen von (4) mit den Lithiumamiden in Gegenwart von Acetylendicarbonsäurediethylester, Azodicarbonsäureester und 2-Butin.



Für das im Gegensatz zu den Ergebnissen von Barton et al.^[4] völlige Mißlingen der Abfangreaktionen von (5) mit Alkin-Dienophilen könnte sterische Hinderung verantwortlich sein; allerdings reagiert (4) bei 60–100 °C glatt mit Hexafluorbutin zum 2,3-Dihydro-2-silabarrelenderivat (10), das sich

mit LiN(iPr)₂ zum spontan dimerisierenden 2-Silabarrelenderivat (11) dehydrochlorieren läßt.

Eingegangen am 27. Juni 1979 [Z 302]

- [1] M. J. S. Dewar, D. H. Lo, Ch. A. Ramsden, J. Am. Chem. Soc. 97, 1311 (1975).
- [2] H. B. Schlegel, B. Coleman, M. Jones, Jr., J. Am. Chem. Soc. 100, 6499 (1978).
- [3] P. H. Blustin, J. Organomet. Chem. 166, 21 (1979).
- [4] Th. J. Barton, D. S. Banasiak, J. Am. Chem. Soc. 99, 5199 (1977); siehe auch Th. J. Barton, G. T. Burns, ibid. 100, 5246 (1978).
- [5] G. Märkl, P. Hofmeister, Tetrahedron Lett. 1976, 3419; G. Märkl, H. Baier, P. Hofmeister, F. Kees, C. Soper, J. Organomet. Chem. 173, 125 (1979).
- [6] P. R. Jones, T. F. O. Lim, J. Am. Chem. Soc. 99, 2013 (1977); O. L. Chapman, C. C. Chang, J. Kole, M. E. Jung, J. A. Löwe, Th. J. Barton, M. L. Tumey, ibid. 98, 7844 (1976); M. R. Chedekel, M. Skoglund, R. L. Kreeger, H. Shechter, ibid. 98, 7846 (1976); siehe auch [7b].
- [7] a) N. S. Nametkin, L. E. Gusel'nikov, R. L. Ushakova, V. M. Vdovin, Dokl. Akad. Nauk SSSR 201, 1365 (1971); W. J. Bailey, M. S. Kaufmann, 157th Nat. Meeting of the ACS, Minneapolis, Minn., April 1969; Abstract ORGN-55; L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, V. M. Vdovin, Acc. Chem. Res. 8, 18 (1975); C. M. Golini, R. D. Bush, L. H. Sommer, J. Am. Chem. Soc. 97, 7371 (1975); b) N. Wiberg, G. Preiner, Angew. Chem. 89, 343 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 328 (1977).

NEUE BÜCHER

Solvent Effects in Organic Chemistry. Monographs in Modern Chemistry, Bd. 3. Von C. Reichardt. Verlag Chemie, Weinheim 1979. XI, 355 S., 45 Abb., 69 Tab., Ln. DM 108.00.

Gerade in den letzten Jahren ist sich der Chemiker der großen Bedeutung des Lösungsmittels für alle Bereiche der organischen Chemie bewußt geworden: Die im Massenspektrometer (also solvensfrei) gewonnenen Reaktivitätsreihen, die Aktivierung metallorganischer Verbindungen durch komplexierende Liganden und die Verwendung chiraler Solventien markieren einige Wege, die über die Fragestellungen

der früheren Jahrzehnte hinausführen. Es ist deshalb sehr zu begrüßen, daß die 1973 in 2. Auflage erschienene Monographie „Lösungsmittelleffekte in der organischen Chemie“ nunmehr in einer völlig überarbeiteten Form vorliegt, die das schwer zu recherchierende Material unter Auswertung von über 1200 Literaturstellen in der bewährten Gliederung für den mechanistisch und präparativ orientierten Organiker aufbereitet.

Nach einer Einführung in die physikalisch-chemischen Grundlagen der Wechselwirkung zwischen Solvens und Gelöstem (31 S.), wobei z. B. auch selektive sowie micellare Sol-

vationen nicht zu kurz kommen, folgt eine daraus resultierende Einteilung der Lösungsmittel (19 S.) z. B. nach ihrer Polarität sowie ihren Acceptor- und Donoreigenschaften (für Elektronen und H-Brücken).

Die beiden folgenden Kapitel sind eine Fundgrube an eindrucksvollen Beispielen für Solvenseffekte auf Gleichgewichte (25 S.) und besonders Reaktionsgeschwindigkeiten (109 S.), zu denen das Sachregister nur beschränkten Zugang bietet. Ihrer Lektüre kann jeder in Forschung oder Produktion tätige Organiker eine Fülle von Anregungen entnehmen.

Die teils lange bekannten Effekte auf Säure-Base- und Tautomeriegleichgewichte werden unter modernen Gesichtspunkten betrachtet und durch neuere Beispiele ergänzt. Unter qualitativen und quantitativen Aspekten werden die zum Teil unerwartet drastischen Solvenseffekte auf S_N -, $E1$ - und $E2$ -Reaktionen besprochen, bei denen häufig spezifische Solvationen den Ausschlag geben. Aber auch die wesentlich schwächeren Effekte bei radikalischen und pericyclischen Reaktionen werden zusammen mit mechanistischen Konsequenzen in diesem Kapitel gründlich diskutiert, das sich auf 451 Literaturstellen stützt.

Ein weiteres Kapitel (45 S.) behandelt Solvenseinflüsse auf spektrale Eigenschaften. Angefangen von Solvatochromieerscheinungen (UV/VIS) finden sich hier Effekte auf IR-, NMR- und ESR-Spektren, bei denen sich häufig ebenfalls spezifische Solvationen nachweisen lassen. Damit ist ein konsequenter Übergang zu den linearen „freien Energiebeziehungen“ geschaffen (54 S.), die sich meist von spektroskopischen Daten bestimmter Modellsysteme ableiten und die vielleicht gerade wegen ihres empirischen Charakters einen erstaunlich breiten Bereich chemischer Reaktivität überstreichen. Auch hier zeigt das Buch Anwendung und Grenzen der Z - und E_T -Werte und der AN - und DN -Größen sowie den Wert von Mehr-Parameter-Gleichungen, wie sie zum Teil erst jüngst entwickelt wurden.

Ein Anhang (23 S.) informiert in Kurzform über Reinigung und Verwendungsmöglichkeiten von Solventien, deren spektroskopische und andere physikalische Daten sowie die Toxizität.

Es dürfte zur Zeit kaum ein zweites Werk geben, in dem die verwirrende Vielfalt der Solvenseffekte so gründlich, übersichtlich und kritisch dargestellt ist – und zwar für den Organiker, der diese Effekte deuten oder bei seiner Reaktionsplanung nutzen möchte. Es ist zu hoffen, daß der hohe Preis des Buches einer weiten Verbreitung nicht entgegensteht.

Siegfried Hünig [NB 481]

Organometallic Mechanisms and Catalysis. Von J. K. Kochi. Academic Press, New York 1978. XVII, 623 S., geb. \$ 59.50.

Nicht sehr oft hat ein Rezensent das Glück, daß er um die Kritik eines Buches gebeten wird, das er gerade selbst kaufen wollte. Deshalb war ich erfreut, als dieser Band auf meinem Schreibtisch landete – besonders im Hinblick auf den Preis.

Organometallchemie und homogene Katalyse können von konventionellen Organikern und Anorganikern nicht mehr länger ignoriert werden: Viele Organometallverbindungen werden entweder direkt verwendet (z. B. Organozinn- und Organobleiverbindungen), oder sie dienen routinemäßig als stöchiometrische Reagentien bei organischen Synthesen (z. B. Organolithium- und Organomagnesiumverbindungen), oder sie treten als Zwischenstufen bei metallkatalysierten or-

ganischen Umsetzungen auf, von denen einige die Grundlage wichtiger industrieller Prozesse bilden (z. B. Organocobalt- und Organonickelverbindungen bei der Hydroformylierung und Hydrocyanierung von Alkenen).

Es gibt zwar eine Reihe reaktions- oder metallspezifischer Bücher und Übersichten, doch ist in den letzten Jahren klar geworden, daß die Rolle organometallischer Spezies in der organischen Synthese vorteilhafterweise vom mechanistischen Standpunkt aus diskutiert werden sollte. Aus diesem Grund ist das vorliegende Buch geschrieben worden.

Ist der Versuch gelungen? Ich glaube, im ganzen gesehen, ja. Man muß den Autor sicherlich bewundern, daß er nicht vor der gewaltigen Fülle des Stoffes kapituliert hat. Das Buch ist in drei Teile gegliedert. Der erste Teil handelt von Redoxprozessen, bei denen sich der Oxidationszustand des Metalls ändert. Der zweite Teil ist der Chemie von Organometallverbindungen gewidmet, vor allem Reaktionen, die zur Spaltung der Metall-Kohlenstoff-Bindung führen, und der dritte Teil befaßt sich mit Charge-Transfer-Reaktionen.

Diese Einteilung ermöglicht die Klassifizierung überraschend vieler Informationen, wobei die oft künstliche Unterscheidung zwischen Organometallverbindungen von Hauptgruppen- und Übergangsmetallen vermieden wird. Ein erstklassiges Register erleichtert das Auffinden des relevanten Stoffes.

Die Hauptschwierigkeit, vor die sich der Autor gestellt sah, ist der Mangel an konkreten Beweisen für viele der besprochenen katalytischen Prozesse, und deswegen wird die Diskussion – trotz der guten Absicht – allzuoft zu metallspezifisch, und auf viele Verallgemeinerungen folgt ein Widerruf. Es wäre außerordentlich wünschenswert, wenn dieses Buch weiteres Bemühen um größere mechanistische Einheitlichkeit anregen würde.

Das Buch dürfte von größtem Interesse für Chemiker sein, die sich mit Organometallverbindungen und -katalyse befassen; es sollte aber auch eine sehr aufschlußreiche Lektüre für alle präparativ arbeitenden Organiker sein. Besonders nützlich wird es als Orientierungshilfe für die Einordnung neuer Befunde sein. – Für mich wenigstens wird es nun leichter, das Geschehen im ganzen Wald im Auge zu behalten, während ich einige der Bäume pflege.

P. W. Jolly [NB 477]

The Chemistry of Functional Groups. The Chemistry of Diazonium and Diazo Groups. Herausgegeben von S. Patai. John Wiley & Sons, New York 1978. Part 1: XIV, 510 S., Part 2: XIV, S. 511–1069; geb. zusammen \$ 130.00.

Die letzte umfassende Übersicht über Diazo- und Diazonium-Verbindungen (H. Zollinger: Diazo and Azo Chemistry) ist 1961 erschienen; die entsprechenden Kapitel des Houben-Weyl (10/3 bzw. 10/4) stammen aus den Jahren 1965 bzw. 1968. Das jetzt vorliegende zweibändige Werk aus der bewährten Serie „Chemistry of Functional Groups“ ist daher höchst willkommen.

Diazonium-Ionen und Diazoverbindungen weisen einige Berührungspunkte auf (in der aliphatischen Reihe sind sie durch Säure-Base-Gleichgewichte verbunden), verhalten sich in ihren Reaktionen aber sehr unterschiedlich. Daher werden die beiden Verbindungstypen in einigen der 18 Kapitel gemeinsam, in anderen getrennt behandelt. Am Anfang steht ein theoretischer Überblick (J. B. Moffat), der auch Diazirine und Diimide einschließt. Drei Kapitel befassen sich mit der Synthese von Diazonium-Salzen (14, K. Schank) und von Diazoalkanen und ihren Carbonyl-, Phosphoryl- und Sulfonyl-Derivaten (15, 17, M. Regitz). Weitere Kapitel