

Bei präparativen, elektrochemischen und spektroskopischen Untersuchungen an einer Reihe von Indenderivaten zeigte sich, daß die reduktive Arylverschiebung ausschließlich über diamagnetische *Dianionen* erfolgt, deren Bildung durch vorgelagerte Ionenpaargleichgewichte thermodynamisch begünstigt wird.

Verhindert man die Erzeugung von Dianionen durch Komplexierung der Gegenionen mit einem makrocyclischen Liganden oder durch Zugabe eines geeigneten Redoxpartners (Schema 1), so erhält man bei tiefen Temperaturen relativ beständige Radikalananionen^[12], die bei Raumtemperatur unter Dimerisierung und Fragmentierung weiterreagieren (vgl. Supplement). Das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Oxidationsstufen (und Elektronenkonfigurationen) ist in Schema 1 am Beispiel des Dihydrospirobiindens **1a** skizziert; Tabelle 1 zeigt, wie sich die Produktverteilung mit den Reaktionsbedingungen ändert.

Tabelle 1. Alkalimetall-Reduktion von **1a** in DME bei Raumtemperatur.

Reaktionsbedingungen [a]	Fragmentierung [b] 3a	Umlagerung [b] 6a
K	20	80
K/[2.2.2]Cryptand	100	0
K/Biphenyl	100	0

[a] Umsetzung in zugeschmolzener Glasapparatur; nach der Umsetzung wurde mit Sauerstoff-freiem EtOH/AcOH „gequencht“. [b] Relative Ausbeuten [%]; isolierte Ausbeuten und Nebenprodukte siehe Supplement.

Die „alternierende“ Umlagerungstendenz von Neutralmolekül^[14], Radikal anion und Dianion bestätigt die „Yamaguchi-Regeln“, nach denen lineare Übergangszustände (Fragmentierung) bei Radikalreaktionen erlaubt, cyclische Übergangszustände (Umlagerung) hingegen verboten sein sollten.

Die ET-induzierte Ringöffnung von Cyclobuta[1]phenanthren kann nach unseren jüngsten Beobachtungen sowohl über ein Radikal anion als auch über ein Dianion verlaufen. Die radikalische Ringöffnung findet jedoch nur dann statt, wenn sich Ionenpaare bilden können^[21]. Dieser Befund liefert eine weitere Bestätigung für die Wirksamkeit von Orbital- und Spinsymmetrieverboten bei pericyclischen Radikalreaktionen. Aber auch dieses Beispiel zeigt, daß die Verbote mit Hilfe der Gegenionen umgangen werden können.

Eingegangen am 28. Februar 1980,
in erweiterter Fassung am 21. Dezember 1982 [Z 417]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 210-221

- [5] L. Salem: *Electrons in Chemical Reactions: First Principles*. Wiley, New York 1982, S. 96 und 189.
- [7] L. L. Miller, R. F. Boyer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 646.
- [12] H. Kiese, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1908.
- [14] H. Kiese, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1097.
- [21] H. Kiese, Euchem Conf. Pericyclic Reactions, Ferrara 1982.

NEUE BÜCHER

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Herausgegeben von E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann, H. Ley †, W. M. Weigert † und E. Weise. Verlag Chemie, Weinheim 1982. 4. Aufl. Band 21: Schwefel bis Sprengstoffe. XIV, 697 S., geb. DM 525.00.

Der vorliegende Band der 4. Auflage des Ullmann^[1] enthält mit den Kapiteln über die Elemente Schwefel und Silicium und über deren Verbindungen wesentliche Bereiche der industriellen Anorganischen Chemie; die zugehörigen Stichwörter behandeln Gebiete, die teilweise auch in die Organische Chemie hineinreichen, wie z. B. die Silicone und die Schwefelfarbstoffe. Die weiteren Stichwörter aus der Anorganischen Chemie betreffen das Selen und seine Verbindungen (8 S.), die Seltenen Erden (37 S.), das Silber einschließlich seiner Verbindungen und Legierungen (54 S.) sowie Sinterisen und Sinterstahl (29 S.). Weiterhin werden Seide (7 S.), Seifen (18 S.), Sorbinsäure (5 S.), Sera und Impfstoffe (38 S.) sowie Spasmolytika (13 S.) behandelt. Vier Stichwörter zur Anwendungstechnik vervollständigen den Band: Schneiden und Schweißen (22 S.), Solartechnik (37 S.), Spiegel (4 S.) und Sprengstoffe (61 S.). Diese Aufzählung demonstriert vor allem die Breite der technischen Anwendungen, welche die Chemie gefunden hat. Natürlich fließen in die einzelnen Anwendungsbereiche immer Grundlagen aus mehreren Bereichen der Naturwissenschaften ein; dennoch ist es interessant zu sehen, wieviel Grundlagenwissen aus der Chemie sowohl für ein so aktuelles Gebiet wie die Solartechnik als auch für ein so

klassisches wie die Herstellung von Spiegeln benötigt wird.

Eigentlich brauchte es nicht mehr gesagt zu werden: Auch dieser Band ist hinsichtlich Darstellung und Ausstattung von der bekannten Ullmann-Qualität, die inzwischen schon eine Art Markenzeichen geworden ist.

Ulfert Onken [NB 574]

Properties of Liquids and Solutions. Von J. N. Murrell und E. A. Boucher. John Wiley & Sons, Chichester 1982. X, 288 S., geb. £ 8.90.

Das vorliegende Buch bietet eine ausgezeichnete Einführung in die grundlegenden Kenntnisse über Flüssigkeiten. In 13 Kapiteln werden nahezu alle für Chemiker, Biologen, Physikochemiker und andere Naturwissenschaftler relevanten Gebiete in kurzer, aber doch gut verständlicher Form behandelt: In Kap. 1 wird eine kurze allgemeine Einführung gegeben, und in Kap. 2 werden die Grundlagen der zwischenmolekularen Kräfte diskutiert. Kap. 3 gibt Aufschluß über die derzeitigen Theorien und Modellvorstellungen von Flüssigkeiten, wobei auch modernste Entwicklungen aus der statistischen Thermodynamik und von Computersimulationen nicht fehlen. Thermodynamische Eigenschaften reiner Flüssigkeiten werden in Kap. 4 behandelt und in Kap. 5 die flüssigen Kristalle (allerdings ziemlich kurz). In Kap. 6 folgt die Diskussion von Mischungen aus Nichtelektrolyten und in Kap. 7 die des Phasenverhaltens von Mehrkomponenten-Systemen. Kap. 8 ist den polaren Flüssigkeiten gewidmet und Kap. 9 wäßrigen Elektrolytlösungen. Chemische Gleichgewichte in Lösung sind das Thema von Kap. 10. Polymerlösungen und ihre

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 94 (1982) 563.