



Schema 1. $R' = iPr$.

Was den Mechanismus der Umwandlung $3 \rightarrow 6$ angeht, so hatten wir zunächst in Anlehnung an frühere Vorschläge^[1c,d] vermutet, nach Austausch von Cl gegen C_5H_5 sowie Abspaltung von Pyridin und $P(iPr)_3$ entstünde intermediär der Alkynyl(hydrido)-Komplex $[C_5H_5RhH(C_2Ph)P(iPr)_3]$, der dann durch intramolekulare H-Verschiebung das Produkt 6 ergäbe. Setzt man jedoch 3 bei $0^\circ C$ in THF sehr rasch mit einer äquimolaren Menge NaC_5H_5 um und arbeitet in der Kälte auf, so erhält man in 68% Ausbeute gelbe, luftempfindliche Kristalle von 5. Das IR-Spektrum zeigt anstelle der beiden Banden von 3 bei $2180 [\nu(RhH)]$ und $2100 \text{ cm}^{-1} [\nu(C \equiv C)]$ eine Bande bei 2055 cm^{-1} , die der $C \equiv C$ -Valenzschwingung zuzuordnen ist. Mit C_5H_6 reagiert 5 bei Raumtemperatur praktisch quantitativ zu 6. Die Umwandlung $4 \rightarrow 6$ ist weder bei längerem Stehen noch bei Bestrahlung nachweisbar.

Diese Befunde zeigen erstmals, daß ein Vinyliden- aus einem Alkinliganden tatsächlich über eine Alkynyl(hydrido)-Zwischenstufe gebildet wird. Es handelt sich jedoch nicht um einen intramolekularen Prozeß (H-Verschiebung vom Metall zum Kohlenstoff) sondern um eine zweistufige Eliminierungs/Additions-Reaktion. Der zweite Schritt ist die Protonierung eines Alkynylliganden, die schon mehrfach zur Synthese von Vinylidenkomplexen angewendet wurde^[6].

Eingegangen am 21. Dezember 1982,
ergänzt am 21. Februar 1983 [Z 228]

- [1] a) N. M. Kostic, R. F. Fenske, *Organometallics* 1 (1982) 974; b) B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, D. L. Lichtenberger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 585; c) M. I. Bruce, R. C. Wallis, *Aust. J. Chem.* 32 (1979) 1471; d) A. B. Antonova, N. E. Kolobova, P. V. Petrovsky, B. V. Lokshin, N. S. Obezyuk, *J. Organomet. Chem.* 137 (1977) 55.
- [2] H. Werner, J. Wolf, U. Schubert, K. Ackermann, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) C63.
- [3] Für die Verbindungen 1 und 3–6 liegen korrekte Elementaranalysen (C, H, N, Rh), für 4 und 6 auch Massenspektren [m/z 430 (M^+)] vor.
- [4] Rhombisch (aus Pentan), Raumgruppe Pbc_2 (C_2^2), $Z=8$; $a=1652.4(4)$, $b=1654.3(3)$, $c=1559.9(5)$ pm; AED; $3^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$; 2264 unabhängige Reflexe mit $I > 3.0\sigma(I)$; $R_{int}=0.045$, $R_{\sigma} = 0.042$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50344, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [5] a) K. Itoh, I. Matsuda, F. Ueda, Y. Ishii, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2118; b) M. Cowie, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 552; c) M. J. Doyle, M. F. Lappert, G. M. McLaughlin, J. McMeeking, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1974, 1494, zit. Lit.
- [6] a) A. Davison, J. P. Selegue, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7763; b) M. I. Bruce, A. G. Swincer, R. C. Wallis, *J. Organomet. Chem.* 171 (1979) C5; c) H. Berke, *Z. Naturforsch. B35* (1980) 86.

NEUE BÜCHER

Reactive Intermediates. Band 1 und 2. Herausgegeben von R. A. Abramovitch. Plenum Press, New York 1980 bzw. 1982. XIII, 522 S., geb. \$ 49.50 bzw. XV, 599 S., geb. \$ 59.50.

In der Serie "Reactive Intermediates" sollen in unregelmäßigen Abständen Artikel über relativ neue Gebiete aus der Chemie der reaktiven Zwischenstufen publiziert werden. Sie ergänzt damit eine ebenfalls "Reactive Intermediates" betitelte Reihe (herausgegeben von M. Jones, Jr. und R. A. Moss, bisher 2 Bände), die vorwiegend über Fortschritte bei den wohl bekannten Zwischenstufen (Carbanionen, Carbokationen, Radikale, Carben und Nitrene) berichtet.

Der 1. Band enthält Beiträge über Herstellung und Reaktionen von atomarem Kohlenstoff (P. B. Shevlin, 36 S., die Abhängigkeit der Produktbildung von der Herkunft des atomaren Kohlenstoffs wird eingehend diskutiert), Metallatome als reaktive Zwischenstufen (K. J. Klabunde, 112 S., behandelt die experimentelle Methodik einschließlich kommerzieller Geräte sowie Anwendungsmöglichkeiten in der metallorganischen Synthese und in der Matrixisolationsspektroskopie), Aminium-Radikale (Y. L. Chow, 112 S., gibt einen Überblick über chemische, photochemische und elektrochemische Amin-Oxidationen und über Homolysen von N-Chlor- und N-Nitrosaminen), Arylcarbene in der Gasphase (C. Wentrup, 56 S., bespricht Auto-merisierungen und Ringkontraktionen, deren Verlauf der Autor durch Isotopenmarkierung untersucht hat) und Me-

tallsalz-katalysierte Carbenoid-Reaktionen (D. S. Wulfsberg und B. Poling, 191 S., eine gründliche Diskussion des Carbenoid-Konzepts und der Methylen-Übertragungsmechanismen wird mit zahlreichen Hinweisen auf die präparative Anwendung metallsalz-katalysierter Diazoalkan-Reaktionen verbunden).

Im 2. Band findet man Beiträge über Arylnitrene in Lösung (E. F. V. Scriven, 54 S., das Singulett-Triplett-Problem und der Reaktionsweg zu Azepinen stehen im Vordergrund), Nitril-Ylide und Nitrene aus 2H-Azirinen (A. Padwa und P. H. J. Carlsen, 64 S., Huisgens Arbeiten über Cycloadditionen von Nitril-Yliden werden gewürdigt und photochemische und intramolekulare Varianten werden diskutiert), Radikal-Cyclisierungen durch intramolekulare Addition (J.-M. Surzur, 174 S., in übersichtlicher Gliederung des umfangreichen Materials wird der Einfluß von Substituenten, Kettenlänge und Heteroatomen auf die Cyclisierung ungesättigter Radikale behandelt. Neben kinetischen und stereochemischen Aspekten wird besonderes Augenmerk auf die Synthese bi- und polycyclischer Verbindungen gerichtet), Reaktionen von Silicium-Atomen und Silandiolen (Y.-N. Tang, 70 S., Einschleppungs- und Additionsreaktionen zeigen Analogien, aber auch deutliche Unterschiede zu denen von C-Atomen bzw. Carbenen, z. B. bevorzugte 1,4-Addition an konjugierte Diene), fünfgliedrige Heterarene (M. G. Reinecke, 160 S., Zwischenstufen mit formaler Dreifachbindung in Furan-, Pyrrol- und Thio-phen-Ringen sind seltener als früher vermutet. Viele Reak-

tionen, bei denen man sie als Zwischenstufen vermutete, verlaufen auf anderen Wegen, die hier kritisch gesichtet werden; Reaktionen, bei denen „echte“ Heterine auftreten, werden abgegrenzt) und Mechanismen der Favorskii-Umlagerung (*A. Baretta* und *B. Waegell*, 58 S., der Einfluß von Stereochemie und Ringspannung der α -Halogenketone auf den Rekationsverlauf wird durch unterschiedliche Beteiligung von Cyclopropanon- und Oxyallyl-Zwischenstufen gedeutet).

Alle Beiträge stammen von Experten, die ihren Themen durch eigene experimentelle Arbeiten verbunden sind. Dem Leser wird deutlich, daß die Erforschung reaktiver Zwischenstufen rasch und auf hohem Niveau fortschreitet, wenn auch nicht mit den spektakulären Ergebnissen der „Pionierzeit“. Das breite Spektrum aktueller, kritischer und umfassender Übersichten macht die vorliegenden Bände zu einer wertvollen Bereicherung jeder Fachbibliothek. Den individuellen Käufer mag abschrecken, daß ihn vielleicht nur ein oder zwei Artikel interessieren, während er für alle bezahlen muß. Falls er diese Hürde überwindet, wird er durch einen höchst anregenden „Blick über den Zaun“ belohnt.

Wolfgang Kirmse [NB 581]

Techniques of Chemistry. Von *A. Weissberger*. Vol. 17: **Applications of Lasers to Chemical Problems.** Von *T. R. Evans*. Wiley-Interscience, Chichester 1982. XII, 291 S., geb. £ 42.50.

Dieser Band des „Weissberger“ trägt der Tatsache Rechnung, daß sich der Laser in der relativ kurzen Zeit seit seiner ersten technischen Verwirklichung durch *Maiman* 1960 einen festen Platz in der chemischen Analytik erworben hat. In Anbetracht der auf allen Anwendungsgebieten noch immer andauernden lebhaften Entwicklung der Lasermethoden ist es jedoch ein schwieriges Unterfangen, ein Handbuch zu produzieren, das dem Praktiker eine brauchbare Orientierungshilfe an die Hand gibt.

Das erste Kapitel von *J. Wilson* mit dem Titel „Laser Sources“ ist mit 35 Seiten entschieden zu kurz geraten. Die Literatur wird nur bis 1978 berücksichtigt. Man vermißt hier die Hilfestellung für den Einstieg in die Praxis der Laseranwendungen; der Hinweis auf den „Laser Focus Buyers Guide“ ist da nicht genug. Im Abschnitt über Festkörperlaser wäre ein Verweis auf das Standardwerk von *W. Koehler* angebracht gewesen. Bei den Farbstofflasern wird z. B. der durch einen Argon-Ionen-Laser gepumpte Dauerstrich-Farbstofflaser, der sich inzwischen zu einem „Arbeitspferd“ der Spektroskopiker entwickelt hat, nur beiläufig erwähnt. Auch über die Methoden der nichtlinearen Optik erfährt man wenig. Im Zusammenhang mit para-

metrischen Oszillatoren wird nur ein Übersichtsartikel aus dem Jahre 1969 angeführt.

Sehr viel mehr Information bietet das mit 146 Seiten längste Kapitel „Applications of Lasers in Analytical Chemistry“ von *J. C. Wright*. Es erfaßt die Literatur (394 Zitate) bis 1981. Das Hauptgewicht liegt auf spektroskopischen Methoden, besonders auf solchen mit extrem hoher Nachweisempfindlichkeit: Absorptions- und Fluoreszenz-Spektroskopie, Photoionisations- und Photodissoziations-Methoden, kohärente Raman-Spektroskopie und Zwei-Photonen-Spektroskopie. Über diese Methoden wird ein guter und umfassender Überblick gegeben; z. B. werden die mit den verschiedenen Methoden erzielbaren Nachweisempfindlichkeiten für 44 Elemente tabellarisch gegenübergestellt. Im Abschnitt über kohärente Raman-Techniken werden die zahlreichen Wechselwirkungsmöglichkeiten, die sich bei der Berücksichtigung nichtlinearer Terme im Ausdruck für die Polarisierbarkeit ergeben, ausführlich diskutiert. Die auf diesen Wechselwirkungen, die auch resonanten Charakter haben können, basierenden spektroskopischen Verfahren, wie z. B. CARS (= Coherent Anti-Stokes Raman Scattering), werden mit ihren Anwendungen vorgestellt.

Das Kapitel „Ultraviolet and Visible Laser Photochemistry“ von *T. R. Evans* ergänzt den Beitrag über „Chemical Measurements in the Picosecond and Shorter Time Range“ von *S. C. Pyke* und *M. W. Windsor* im Band 9 dieser Serie, indem es einen Überblick über eine Auswahl von Untersuchungen im Nanosekunden-Bereich gibt. Nach einigen recht informativen Abschnitten über die experimentelle Technik folgt ein knapper Abschnitt über reaktionskinetische Untersuchungen. Der Rest des Kapitels beschäftigt sich mit Mehr-Photonen-Prozessen. Im Hinblick auf die Vielfalt der auf diesem Gebiet durchgeführten Untersuchungen erscheint die getroffene Auswahl etwas begrenzt.

Das abschließende Kapitel von *A. M. Ronn* über „Infrared Laser Photochemistry“ ist zwar nicht sehr umfangreich (46 S.), doch ist es gut lesbar und bietet eine klare Einführung in die Problematik dieses Gebietes. Auf die Behandlung der Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit bimolekularer Gasreaktionen von der selektiven Anregung molekularer Schwingungsmoden durch einzelne Photonen folgt eine Betrachtung der Multi-Photonen-Dissoziation mit infraroten Lichtquanten an einigen typischen Beispielen.

Ein Blick auf das Preisschild des Buches – es kostet ca. 150 DM – zeigt, daß es für das private Bücherbrett wohl weniger in Frage kommt, zumal sein Inhalt leider zum größten Teil in absehbarer Zeit überholt sein wird.

Alexander Müller [NB 579]

Angewandte Chemie, Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: Pappelallee 3, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602315, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328.

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983.

Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. P. Göltz, Weinheim.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-0, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328. – Anzeigenabteilung: R. J. Roth, Weinheim.

Satz, Druck und Bindung: Zehnersche Buchdruckerei, Speyer/Rhein.



Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache über-

tragen oder übersetzt werden. All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated per-copy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see 'Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List' of the CCC.