

stände und Winkel liegen im Normbereich der Diazadi-phosphetidine<sup>[5]</sup>. Die Bindung N2–Si2 ist mit 1.677(3) Å gegenüber den anderen Si–N-Bindungen (Mittelwert 1.759 Å) deutlich kürzer.

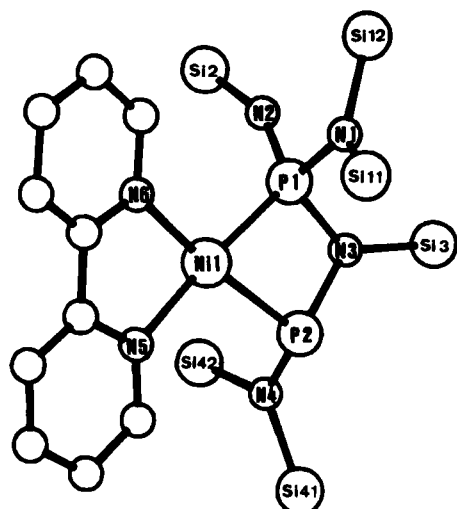


Abb. 2. Struktur von 6 im Kristall (Methylgruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] (siehe auch Text): Ni1–P1 2.160(1), Ni1–P2 2.201(1), Ni1–N5 1.978(3), Ni1–N6 1.976(3), P1–N1 1.738(3), P1–N2 1.556(3), P1–N3 1.700(3), P2–N3 1.772(3), P2–N4 1.759(3), Si2–N2 1.677(3), Si–N (Mittelwert, Amin-N-Atome) 1.759; P1–Ni1–P2 73.75(2), P1–Ni1–N6 102.7(1), P2–Ni1–N5 102.3(1), N5–Ni1–N6 81.2(2), P1–N3–P2 97.8(2), Ni1–P1–N3 95.4(1), Ni1–P2–N3 92.0(1), N1–P1–N2 102.9(2), P1–N2–Si2 154.8. Winkelsumme an N1 359.8, N3 358.0, N4 360.0.

Eingegangen am 4. März 1985 [Z 1203]

- [1] O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 32 (1984) 582.  
 [2] O. J. Scherer, R. Walter, W. S. Sheldrick, *Angew. Chem.* 97 (1985) 132; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 115.  
 [3] Vgl. dazu das  $\eta^1\text{-}\eta^2$ -Gleichgewicht bei einem Phospha-alken-Komplex von Platin: T. A. van der Knaap, F. Bickelhaupt, J. G. Kraaykamp, G. van Koten, J. P. C. Bernards, H. T. Edzes, W. S. Veeman, E. de Boer, E. J. Baerends, *Organometallics* 3 (1984) 1804; H. W. Kroto, S. I. Klein, M. F. Meidine, J. F. Nixon, R. K. Harris, K. J. Packer, P. Reams, *J. Organomet. Chem.* 280 (1985) 281.

- [4] Side-on-Koordination,  $\text{--P=P--}$ , Übersicht: A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* 11 (1984) 386.  $\text{--N=N--}$ , Übersicht: A. Albini, H. Kisch, *Top. Curr. Chem.* 65 (1976) 105.  
 [5] Neueste Übersichten: a) O. J. Scherer, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 28 (1980) 392; b) R. Keat, *Top. Curr. Chem.* 102 (1982) 89.  
 [6] Herstellung von 3-6: 3: Zu einer Suspension von 388 mg (1.41 mmol) 1 in 4 mL Toluol tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 1178 mg (4.23 mmol) 2 [1] in 1 mL Toluol und rührt 20 min weiter. Derart hergestellte Lösungen werden für die weiteren Umsetzungen verwendet. 3 kristallisiert (mitunter schwierig) in 8 d bei  $-78^\circ\text{C}$  in Form roter Kristalle aus, die mit 2 mL kaltem Toluol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet werden. Ausbeute 416 mg (33%). 4: 262 mg (0.95 mmol) 1 und 796 mg (2.85 mmol) 2 in Benzol werden – wie bei 3 beschrieben – umgesetzt und zu dieser Lösung bei Raumtemperatur 594 mg (0.95 mmol) 7 gegeben. Man rührt 20 min weiter, entfernt das Lösungsmittel und COD im Vakuum und kristallisiert den Rückstand aus 4 mL Acetonitril/1 mL Toluol bei ca.  $-20^\circ\text{C}$  (2 d) um. Rotschwarze Kristalle, die zweimal mit je 4 mL  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Ausbeute 705 mg (77%). 5: 280 mg (1.02 mmol) 1 und 853 mg (3.06 mmol) 2 in Benzol werden – wie bei 3 beschrieben – umgesetzt und zu dieser Lösung bei Raumtemperatur 406 mg (1.02 mmol) dpe in 3 mL Benzol gegeben. Man arbeitet wie bei 4 auf. Der Rückstand wird unter Rühren mit 10 mL Pentan versetzt, wobei 5 als gelbes Pulver ausfällt, das mit ca. 20 mL Pentan gewaschen wird. Umkristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{CH}_3\text{CN}$  (1:1, ca.  $-20^\circ\text{C}$ , 2 d) ergibt 532 mg (71%). 6: 215 mg (0.78 mmol) 1 und 653 (2.34 mmol) 2 in Benzol werden – wie bei 3 beschrieben – umgesetzt und zu dieser Lösung bei Raumtemperatur 123 mg (0.78 mmol) bpy gegeben. Man arbeitet wie bei 4 auf. Der braunschwarze Rückstand wird in 5 mL Pentan aufgenommen. Nach 1 d bei  $-78^\circ\text{C}$  scheiden sich braunschwarze Kristalle ab. Ausbeute 512 mg 6 (85%), das aus Toluol/Acetonitril (5:2, 3 d, ca.  $-20^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert werden kann.  
 [7] 5:  $\text{P2}_1/\text{n}$ ,  $a = 11.543(3)$ ,  $b = 10.655(2)$ ,  $c = 32.074(4)$  Å,  $\beta = 91.87(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.24 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 3960 beobachtete von 5141 unabhängigen Reflexen ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $F_o \geq 2.0\sigma(F_o)$ ,  $2\theta \leq 45^\circ$ );  $R = 0.049$ ,  $R_w = 0.042$ . 6:  $\text{P1}$ ,  $a = 13.270(2)$ ,  $b = 14.185(2)$ ,  $c = 11.599(2)$  Å,  $\alpha = 92.55(1)$ ,  $\beta = 91.61(1)$ ,  $\gamma = 96.99(1)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . 3754 beobachtete von 5843 unabhängigen Reflexen ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $F_o \geq 2.0\sigma(F_o)$ ,  $2\theta \leq 45^\circ$ );  $R = 0.053$ ,  $R_w = 0.041$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51282, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.  
 [8] S. Pohl, *Chem. Ber.* 112 (1979) 3159.  
 [9] B. Deppisch, H. Schäfer, *Acta Crystallogr. B* 38 (1982) 748; D. Fenske, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 600; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 635.  
 [10] E. Niecke, W. Flick, S. Pohl, *Angew. Chem.* 88 (1976) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15 (1976) 309.  
 [11] O. J. Scherer, N. Kuhn, *Chem. Ber.* 107 (1974) 2123.  
 [12] Anmerkung bei der Korrektur: Die Oxidation von 5 mit  $\text{RN}_3$  oder Selen ergibt  $[\eta^2\text{-(X=P)}(\text{NR})(\text{NR}_2)]$ ,  $\text{X} = \text{Se}$ ,  $\text{NR}$ ;  $\text{R} = \text{SiMe}_3$  mit side-on-Koordination des  $\text{P=X}$ -Teils.

## NEUE BÜCHER

**Laser für ultrakurze Lichtimpulse.** Von J. Herrmann und B. Wilhelmi. Physik-Verlag, Weinheim 1984. XVI, 324 S., geb. DM 98.00. – ISBN 3-87664-083-0

Einhergehend mit den Fortschritten der Elektronik hat sich die Ultrakurzzeitspektroskopie im vergangenen Jahrzehnt geradezu explosionsartig entwickelt. Auf den verschiedenartigsten Gebieten von Wissenschaft und Technik erwies sich die Spektroskopie mit kurzen Lichtimpulsen als sehr informativ, ja als unumgänglich notwendig. Nicht jeder Wissenschaftler, der auf seinem Gebiet extrem schnell ablaufende Vorgänge studieren will, bringt von seiner Ausbildung her den physikalischen und technischen Sachverstand mit, um ein komplexes Puls-Lasersystem zu betreiben. Das vorliegende Buch faßt die wichtigsten Entwicklungen der Ultrakurzzeitspektroskopie zusammen und führt von den Grundlagen der Atomphysik heran an das, was gegenwärtig in der Laser-Entwicklung und -Spektroskopie von Interesse ist. Das Buch ist lehrbuchartig aufgebaut und ermöglicht es dadurch jedem ausgebildeten Naturwissenschaftler, sich rasch in das relativ junge Gebiet

einzuarbeiten. Sehr gut finde ich die zahlreichen beispielhaften Abschätzungsrechnungen. Sie erleichtern die Einsicht wesentlich.

Das Buch beginnt mit der Beschreibung von atomaren Zwei- und Dreiniveausystemen in Wechselwirkung mit dem Strahlungsfeld und dem Wärmebad. Die Energie- und Phasenrelaxationszeiten werden hier eingeführt und anschaulich erklärt. Den Grundlagen zur Beschreibung der Materie fügt sich ein Kapitel über die Grundlagen von Lasersystemen für ultrakurze Lichtimpulse an. Hier werden beispielsweise Resonatoren und ihre Modenstruktur behandelt sowie die gängigen Lasersysteme diskutiert. Schließlich werden das Prinzip der Modensynchronisation und die Möglichkeiten seiner experimentellen Umsetzung besprochen.

Es ist klar, daß die Erzeugung ultrakurzer Lichtimpulse eine exakte Zeitmessung erfordert. Diesem Problem wird gebührender Raum gewidmet. Als Beispiele sei die Zeitmessung mit der elektrooptischen Streak-Kamera und mit nichtlinearen Methoden angeführt. Im Anschluß werden

die drei Möglichkeiten der Modensynchronisation nun eingehend besprochen: Aktive Synchronisation, passive Synchronisation und synchrones Pumpen. Die Erläuterung der physikalischen Prinzipien wird jeweils ergänzt durch die Beschreibung der experimentellen Anordnung, häufig in enger Anlehnung an die Originalarbeiten. Auch die theoretischen Modelle kommen nicht zu kurz. Schließlich wird auch geschildert, wie sich intensive kurze Lichtimpulse beim Durchgang durch Materie verändern und wie sich die charakteristischen Phänomene der nichtlinearen Optik methodisch ausnutzen lassen, z.B. zur Erzeugung von Oberflächen, zur Frequenzmischung und zur Impuls-kompression.

Das Buch schließt mit einem Kapitel über Ultrakurzzeit-spektroskopie, das die vielfältigen Techniken der Relaxationszeitmessungen von den konventionellen bis zu den stark nichtlinearen Methoden (Photonecho, optische Nutation, transiente Gitter etc.) enthält. Die möglichen Anwendungen in der Festkörperphysik, der Molekülphysik sowie der Photobiologie werden jeweils aufgezeigt.

Insgesamt, meine ich, ist der Herrmann-Wilhelmi ein gutes Buch, gedacht wohl für fortgeschrittene Studenten, aber auch für Wissenschaftler, die sich mit Ultrakurzzeitmethoden beschäftigen. Natürlich gibt es bei jedem Buch auch Dinge, die weniger gut gefallen. So wurde an manchen Stellen zum detaillierten Verständnis auf die Sekundärliteratur verwiesen; das sollte man in einem Lehrbuch vermeiden. Auch der Stil ist sehr sachlich gehalten, was das Lesen nicht gerade kurzweilig macht. Alles in allem sind dies jedoch nur geringfügige Nachteile. Das Buch ist empfehlenswert und sollte unbedingt in der Handbibliothek jedes Kurzzeitspektroskopikers stehen.

Josef Friedrich [NB 685]  
Experimentalphysik IV, Universität Bayreuth

**Polymers. Properties and Applications. Vol. 8: Polymer Degradation and Stabilization.** Von *W. L. Hawkins*. Springer-Verlag, Berlin 1984. XII, 120 S., geb. DM 88.00. – ISBN 0-540-12851-4

Das Buch behandelt in acht Hauptkapiteln Probleme des Polymerabbaus durch verschiedenartige Einflüsse sowie mögliche Methoden zur Polymerstabilisierung. Jedes Hauptkapitel beginnt mit einer kurzen Einführung, in der die übersichtlich und klar gegliederten Unterabschnitte für den Leser leicht verständlich zusammengefaßt werden.

Ein kurzer Abriss der geschichtlichen Entwicklung der Stabilisierung am Beispiel des Kautschuks ist Gegenstand der Einführung. Schon früh wird auf die Aufklärung des Abbaumechanismus des Polymers als notwendige Voraussetzung für geeignete Stabilisatorentwicklungen hingewiesen. Daraus ergibt sich, daß das folgende, umfangreichste Kapitel dem Polymerabbau gewidmet ist.

Pyrolysereaktionen, d.h. thermischer Abbau in Abwesenheit von Sauerstoff, werden an einigen ausgewählten Polymeren diskutiert, bei denen der Mechanismus aufgeklärt ist. Dabei werden die Kohlenwasserstoffpolymere Polyethylen und Polypropylen sowie deren Blends bevorzugt herausgestellt. Breiten Raum nehmen die thermische Oxidation und die Photooxidation von Polymeren ein, die natürlich für die Gebrauchseigenschaften von besonderer Bedeutung sind. Auch der Abbau durch hochenergetische Strahlung, Ozon und physikalische Effekte ist kurz dargestellt. Eine Bemerkung über die energetische Situation, die zur Kopplung zweier Radikalketten in kristallinen Bereichen von Polyolefinen führt, wäre angebracht. Das Kapitel schließt mit einigen neueren Erkenntnissen zum oxidativen

Abbau von Polyolefinen, Polystyrol, Polyethylen-Polypropylen-Blends, Polycarbonaten und Polyacetalen. Bei den Polyamiden, die als Beispiele für Polykondensate dienen, wird nur der hydrolytische Abbau erwähnt.

Daß es gegen den rein thermischen Abbau wenig Stabilisierungsmöglichkeiten gibt, ohne das Polymer erheblich in seiner Struktur zu ändern, zeigt sich in einem weiteren kurzen Kapitel, in dem die Stabilisierung durch strukturelle Veränderungen, Copolymerisation und Vernetzung beschrieben wird. Den Schwerpunkt des Buches legt der Autor zu Recht auf die Stabilisierung gegen thermische Oxidation und UV-Strahlung. Die Wirkungsweise von Kurzzeit- und Langzeit-Antioxidantien, Peroxid-Zersetzern, Metall-Desaktivatoren, von Antioxidans-Kombinationen, von nicht migrierenden Antioxidantien wie Ruß und einbaubaren Antioxidantien wird am Beispiel von Polyolefinen erläutert. Bei den Lichtstabilisatoren ist den gehinderten Aminen als bisher neuesten Radikalfängern eine intensive Diskussion gewidmet. Selbstverständlich gewinnt der Leser auch einen Einblick in den Mechanismus der Photostabilisierung durch Benzophenone und Benzotriazole (ohne die normalerweise dazu benutzten Jablonski-Diagramme). Für den synthetisch arbeitenden Chemiker sind Strukturmodifizierungen an UV-Absorbern und deren Auswirkungen angegeben.

Aus dem Kapitel über Stabilisierung gegen Ozon, das die Stabilisierungskapitel abschließt, ist besonders die Diskussion der Wirkungsweise von Antiozonantien hervorzuheben.

Die Bedeutung von Testverfahren sowie deren Vor- und Nachteile beim Einsatz zur Ermittlung des thermo- und photooxidativen Abbaus sind in einem gesonderten Teil zusammengefaßt. Es wird auch auf die Bedeutung von noch nicht praktizierten Tests zur Erkennung des Abbaus im Frühstadium durch Chemolumineszenz-Untersuchungen hingewiesen.

Dem nicht auf dem Polyolefin-Gebiet arbeitenden Stabilisierungsforscher bringt das vorliegende Buch weniger Information. Gleichwohl ist es durch die in sich geschlossene und logische Form für Leser gut geeignet, die sich in das Gebiet der Stabilisierung und des Abbaus von Polymeren am Beispiel von Polyolefinen einarbeiten möchten.

Helmut M. Meier [NB 665]  
Bayer AG, Werk Uerdingen,  
Krefeld-Uerdingen

**Strategies and Tactics in Organic Synthesis.** Herausgegeben von *T. Lindberg*. Academic Press, New York 1984. XIV, 370 S., geb. \$ 57.00. – ISBN 0-12-450280-6

In unserer friedensbetonten Zeit wimmelt es geradezu von „Strategen“. Man findet sie nicht nur beim Militär, sondern auch in Industrieunternehmen, auf Fußballfeldern und nicht zuletzt in der organisch-chemischen Synthese. Im vorliegenden Buchtitel hat sich zur „Strategie“ gar noch die „Taktik“ zugesellt. Organische Synthese, ein Kriegsspiel? Nun, ganz ist die Analogie nicht von der Hand zu weisen, kennt doch jeder, der sich durch eine vielschichtige Synthese gequält hat, das Gefühl, einem heimtückischen Feind gegenüberzustehen, der sich nicht an die Spielregeln hält und erst durch heroischen Kampf bezwungen werden kann. So soll denn dieses Buch nicht nur über die Erfolge, sondern auch über die Rückschläge und Irrwege berichten, von denen selbst brillante Synthetiker nicht verschont bleiben; es soll zeigen, wie dem in großen Zügen festgelegten Plan, eben der „Strategie“, durch mannigfache „taktische“ Varianten letztendlich zum Gelingen verholfen werden muß. Gerade dieses faszinierende Rin-