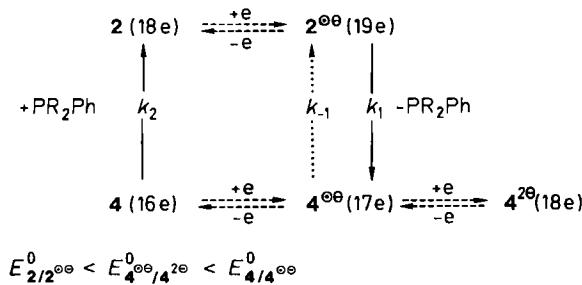


Daß bei der Reduktion von **2** tatsächlich Phosphan eliminiert wird, läßt sich durch Messungen in Gegenwart von **1** nachweisen, da **1** mit freien Phosphanliganden PR_3 durch ETC-Reaktion Cluster der allgemeinen Zusammensetzung $[(\mu_3\text{-MeC})\text{Co}_3(\text{CO})_8(\text{PR}_3)]$ bildet^[2]. In der Tat belegen voltammetrische Experimente mit Lösungen, die **1** und **2** enthalten, die Bildung von **3**. Da im potentiodynamischen Vorschub zunächst **1** reduziert wird, und der



Schema 1. **2** wird nach einem ECE-Mechanismus zu 4^{20} reduziert, während die Reoxidation von 4^{20} zu **2** nach einem EEC-Mechanismus abläuft (C = chemisch, E = elektrochemisch).

Phosphanligand erst nach der Reduktion von **2** zum Radikalanion freigesetzt wird, läßt sich das aus **1** entstehende Substitutionsprodukt **3** erst im Umkehrvorschub sowie beim zweiten kathodischen Durchlauf nachweisen. Im Kontrollexperiment, bei dem lediglich **1** in der Lösung vorhanden ist, ergeben sich aus den Voltammogrammen keine Hinweise auf die Bildung von Folgeprodukten. Einen weiteren Beweis für den Mechanismus von Schema 1 erhält man durch voltammetrische Experimente mit **2** in Gegenwart eines großen Überschusses des entsprechenden Phosphanliganden: Der kathodische Vorschub bleibt unverändert, im anodischen Umkehrvorschub verschwindet aber die Welle für $4^{20} \rightarrow 4$, und die Welle für das normalerweise stabile Redoxpaar $4^{20}/4^{00}$ wird irreversibel. Dies zwingt zu dem Schluß, daß sich der Phosphanligand nach der Reoxidation von 4^{20} zu 4^{00} an die 17e-Spezies 4^{00} unter Rückbildung von 2^{00} anlagert; 2^{00} geht beim gegebenen Potential $[E(t) > E^0_{2/2^{00}}]$ sofort in **2** über. Die Rückreaktion wird dominant, weil nach der Reoxidation von 4^{20} zu 4^{00} die Reaktionsfolge $2 \rightarrow 2^{00} \rightarrow 4^{00}$ mit Sicherheit nicht mehr ablaufen kann.

In den Voltammogrammen von **2** finden sich keine Hinweise auf andere Reaktionskanäle von **4**, z. B. Anlagerung des Solvens oder Zerfall des Metallgerüsts. Vielmehr erkennt man im zweiten kathodischen Vorschub (Abb. 1a), daß nach der Oxidation von 4^{00} zu **4** nur das regenerierte Ausgangssystem **2** sowie noch vorhandenes 4^{00} reduziert werden.

Die Neutralspezies **4** entspricht der klassischen 16e-Zwischenstufe beim thermischen dissoziativen CO-Austausch. Für die auch bei Clustern sehr erfolgreich praktizierte ETC-Reaktionsführung^[2, 6] hat eine 17e-Zwischenstufe eine analoge Bedeutung. Eine solche nach Einelektronen-Reduktion und Ligandenabspaltung gebildete Spezies konnte wegen ihrer hohen Labilität bisher nur indirekt aus kinetischen Daten oder Produktverteilungen gefolgert werden^[2, 7]. Daß sie nun in Form von 4^{00} erstmals fassbar ist, dürfte damit zusammenhängen, daß 4^{00} mehrere Phosphanliganden enthält, die sowohl durch ihre Donorfunktion das Elektronendefizit ausgleichen als auch durch ihre Größe die ungesättigte Spezies räumlich abschirmen.

Zwei weitere Beobachtungen vervollständigen unsere Interpretation. Der deutlich sichtbare Crossing-Effekt dokumentiert eine homogene Disproportionierungsreaktion,

die gemäß Gl. (a) zusätzlich zum heterogenen ECE-Prozeß in der Diffusionsschicht vor der Elektrode stattfindet^[8].



Obwohl die Reaktion (a) thermodynamisch nicht begünstigt ist ($E^0_{4^{00}/4^{20}} > E^0_{2^{00}/2^{00}}$), läuft sie von links nach rechts ab, da 2^{00} durch die Phosphanabspaltung in 4^{00} übergeht und somit das Produkt der Konzentrationen von 4^{00} und 2^{00} unter den vom Massenwirkungsgesetz determinierten Betrag sinkt. Da auch nach der Spannungsumkehr im Potentialbereich negativ zu $E^0_{4^{00}/4^{20}}$ die Disproportionierung weiterhin in der Diffusionsschicht stattfindet, kann das entstehende, stabile 4^{00} erneut an der Elektrode zum Dianion 4^{20} reduziert werden.

Ferner erkennt man im Multisweep-Experiment (Abb. 1b) einen Isopotentialpunkt, der analog zu einem isosbestischen Punkt interpretiert werden kann: Er zeigt an, daß die Umwandlung von 2^{00} in 4^{00} ohne Nebenreaktion und quantitativ abläuft^[5, 9]. In diesem Potentialbereich verbleibt schließlich das Paar $4^{00}/4^{20}$ als einziges Redoxsystem. Damit ist sowohl die Existenz einer für den dissoziativen ETC-Ligandenaustausch essentiellen Zwischenstufe (hier 4^{00}) eindeutig belegt als auch deren Stabilität in Lösung über einen endlichen Zeitraum gezeigt.

Eingegangen am 8. Dezember 1986 [Z 2002]

- [1] a) J. C. Kotz, J. V. Peterson, R. C. Reed, *J. Organomet. Chem.* **120** (1976) 433; b) C. M. Kirk, B. M. Peake, B. H. Robinson, J. Simpson, *Aust. J. Chem.* **36** (1983) 441, zit. Lit.
- [2] a) G. J. Bezems, P. H. Rieger, S. Visco, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 265; b) A. J. Downard, B. H. Robinson, J. Simpson, *Organometallics* **5** (1986) 1122, 1132, 1140, zit. Lit.
- [3] P. Lemoine, *Coord. Chem. Rev.* **47** (1982) 55.
- [4] M. Dietrich, J. Heinze, H. Fischer, F. A. Neugebauer, *Angew. Chem.* **98** (1986) 999; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1021.
- [5] J. G. Gaudiello, T. C. Wright, R. A. Jones, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 888.
- [6] a) M. I. Bruce, J. G. Matisons, B. K. Nicholson, *J. Organomet. Chem.* **247** (1983) 321; b) A. Darchen, C. Mahe, H. Patin, *Nouv. J. Chim.* **6** (1982) 539; c) H. H. Ohst, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 2066.
- [7] a) M. R. Richmond, J. K. Kochi, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 656; b) H. H. Ohst, J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2897.
- [8] C. Amatore, M. Gareil, J. M. Saveant, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **147** (1983) 1, zit. Lit.
- [9] D. F. Untereker, S. Brukenstein, *Anal. Chem.* **44** (1972) 1009.

Bindungsdehnungsisomerie in Bicyclo[1.1.0]tetrasilanen – das unterschiedliche Verhalten von gespannten Silicium- und Kohlenstoffringen**

Von Paul von Ragué Schleyer*, Alexander F. Sax,
Josef Kalcher und Rudolf Janoschek

Professor Tilman J. De Boer gewidmet

Ein Vergleich der Spannung in Verbindungen, die kleine Siliciumringe enthalten, mit der in den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen liefert interessante Unterschie-

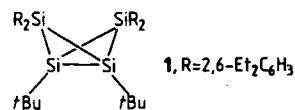
[*] Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

Dr. A. F. Sax, Dr. J. Kalcher, Prof. Dr. R. Janoschek
Institut für Theoretische Chemie der Universität
Mozartgasse 14, A-8010 Graz (Österreich)

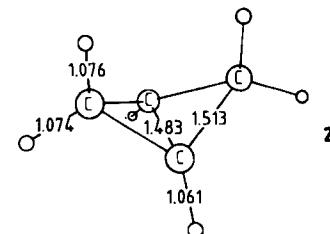
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Alexander Kos und Bernd Reindl, Erlangen, für die Durchführung einiger Rechnungen, Herrn Prof. Dr. W. W. Schoeller, Bielefeld, für Vorabinformationen und einem unbekannten Gutachter für nützliche Hinweise.

de^[1]: Siliciumdreiringe sind mehr und Siliciumvierringe weniger gespannt als ihre Kohlenstoffanaloga^[1,2]. Im folgenden soll gezeigt werden, wie diese Unterschiede zu einer *Bindungsdehnungsisomerie*^[3] in Bicyclo[1.1.0]tetrasilanan führen können. Obwohl diese Isomerie auch bei Kohlenstoffringen in Betracht gezogen wurde^[3,4], konnte bisher kein einziges Isomerenpaar gefunden werden, das sich wesentlich in der Länge einer zentralen Bindung unterscheiden würde.

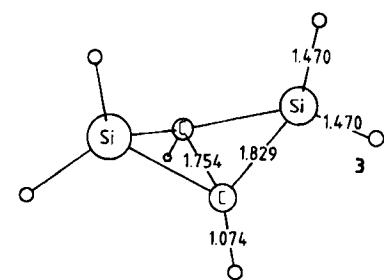
Masamune et al. haben das stark gespannte, substituierte Bicyclo[1.1.0]tetrasilan **1** synthetisiert und dessen Struktur durch Röntgenbeugung ermittelt^[5a,b]. Obwohl die Ringinversion infolge einer Energiebarriere von nur 15 kcal mol⁻¹ sehr rasch abläuft, ist die zentrale Bindung mit



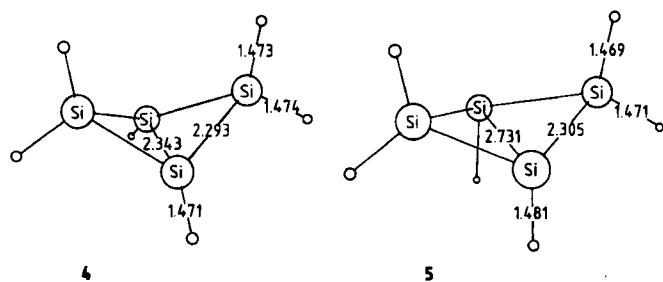
2.373(3) Å nicht wesentlich länger als die übrigen Si–Si-Bindungen mit einem Mittelwert von 2.322 Å^[5c]. Damit verhält sich Bicyclotetrasilan ähnlich wie Bicyclobutan **2**, in dem alle C–C-Bindungen etwa gleich lang sind (mit



3-21G berechnet)^[6]. Dagegen folgt sowohl aus Experimenten als auch aus Rechnungen am 2,4-Disilabicyclo[1.1.0]butan **3** (gezeigt ist das Ergebnis einer 3-21G(*)-Rechnung) eine außergewöhnlich lange zentrale C–C-Bindung von etwa 1.78 Å^[7]. Da auch andere Bicyclobutane mit Heteroatomen ungewöhnlich lange zentrale Bindungen haben^[6a], werden hier die berechneten Eigenschaften von Si₄H₆, der Stammverbindung von **1**, vorgestellt.



Die Ergebnisse sind überraschend: Alle Rechnungen liefern trotz unterschiedlicher Güte zwei Energieminima: **4**^[1a] entspricht ziemlich genau der von Masamune et al. experimentell ermittelten Struktur, während **5**, die *energieärmere* Struktur, der kürzlich von Dabisch und Schoeller^[8] für Si₄H₆ berechneten sehr ähnlich ist (dargestellt ist jeweils die mit 3-21G* berechnete Struktur). Beide Strukturen sind Bindungsdehnungsisomere: Die Bindung zwischen den Brückenkopfatomen ist in **5** um etwa 0.5 Å länger als in **4** (Tabelle 1).



Die Strukturen von Si₄H₆ wurden unter Berücksichtigung aller Elektronen mit dem Basissatz 3-21G (zwei Funktionssätze für die Valenzschale) und dem um d-Orbitale als Polarisationsfunktionen erweiterten 3-21G*-Basissatz berechnet^[9]. Darüber hinaus wurden die Strukturen in der Mehrkonfiguration-SCF-Näherung (MC-SCF) berechnet, wobei die Rumpfelektronen über ein Pseudopotential berücksichtigt wurden. Dabei bestand der Valenzbasissatz aus drei Funktionssätzen, enthielt aber keine Polarisationsfunktionen^[10,11]. Die MC-SCF-Wellenfunktion setzte sich aus fünf Konfigurationen zusammen, von denen jedoch nur zwei für qualitative Diskussionen von Bedeutung sind: $\psi_b = \dots (5a_1)^2$ und $\psi_a = \dots (3b_1)^2$; 5a₁ ist das bindende und 3b₁ das antibindende MO der Si-Si-Brücke.

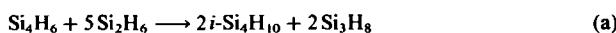
Alle drei Berechnungen lieferten übereinstimmend die optimierten Strukturen **4** und **5** mit C_{2v}-Symmetrie. **4** und **5** unterscheiden sich nicht nur in dem bereits erwähnten Si-Si-Abstand, sondern auch im Winkel zwischen den beiden Dreiringen (Faltungswinkel, etwa 120 bzw. 140°) und im H-Si-Si-Winkel an den Brückenkopfatomen (etwa 140 bzw. 90°). Tabelle 1 enthält die wesentlichen Strukturdaten von **4** und **5** und zum Vergleich die experimentellen Werte von **1**^[5b]. Berücksichtigt man die sperrigen Substituenten in **1** und, daß die besten Rechenergebnisse für Moleküle mit Atomen aus der zweiten Achterperiode erhalten werden, wenn der Basissatz Polarisationsfunktionen enthält, so ist die Übereinstimmung zwischen den Röntgenbeugungsdaten und den Rechenergebnissen mit der 3-21G*-Basis für **4** recht befriedigend.

Tabelle 1. Signifikante Strukturparameter (Bindungslängen [Å] und Winkel [°]) einiger Bicyclotetrasilane aus Röntgenbeugung (**1**) und Rechnungen (**4** und **5**).

Methode	System	Si1–Si3	Si1–Si2	Faltungswinkel	HSi1Si3	HSi2H
Röntgenbeugung [a]	1	2.373(3)	2.322 [b]	121.0	146.9 [b]	108.8 [b]
HF/3-21G	4	2.452	2.375	116.4	143.3	113.2
HF/3-21G*	4	2.342	2.293	120.9	141.6	110.9
MC-SCF-Pseudopotential	4	2.485	2.317	123.2	144.0	112.2
HF/STO-4-31G* [c]	5	2.850	2.338	142.6	94.5	109.6
HF/3-21G	5	2.972	2.406	141.9	88.0	112.5
HF/3-21G*	5	2.731	2.305	141.2	95.8	111.7
MC-SCF-Pseudopotential	5	2.974	2.352	140.5	90.7	111.3

[a] Siehe [5b]. Winkelangaben beziehen sich statt auf H auf die Substituenten. [b] Gemittelt. [c] Aus [8].

Allerdings ergeben die Rechnungen, daß **5** energieärmer als **4** ist. Der Energieunterschied hängt vom Aufwand der Rechnungen ab: Mit der 6-31G*-Basis (3-21G*-Strukturen) beträgt er 2.6 kcal mol⁻¹; er steigt auf 8.4 kcal mol⁻¹, wenn die Elektronenkorrelation störungstheoretisch erfaßt wird (MP2/6-31G*/3-21G*). Die MC-SCF-Theorie, die für den Vergleich von **4** und **5** besser geeignet sein dürfte, liefert ähnliche Strukturen (Tabelle 1), aber eine größere Energiedifferenz von 17 kcal mol⁻¹. Obwohl dieser große Energieunterschied teilweise auf das Fehlen von d-Orbitalen im MC-SCF-Basisatz zurückzuführen ist, sollte **5** tatsächlich stabiler als **4** sein. Die Energiebarriere zwischen **4** und **5** ist mit höchstens 1 kcal mol⁻¹ außerordentlich niedrig. Somit kann **4** kaum als beobachtbares Isomer von Si₄H₆ erwartet werden. Die relative Stabilisierung von **5** kann in der MC-SCF-Näherung durch die beträchtliche Beimischung von ψ_a in der Gesamtwellenfunktion $\psi_{\text{tot}}(5) = 0.95 \psi_b(5) - 0.30 \psi_a(5)$ verstanden werden, die deren diradikalartigen Charakter widerspiegelt. Dagegen wird die Wellenfunktion für die Struktur **4** ganz gut durch $\psi_b(4)$ allein beschrieben: $\psi_{\text{tot}}(4) = 0.98 \psi_b(4) - 0.12 \psi_a(4)$. Die Berücksichtigung von einfach und zweifach angeregten Konfigurationen (CI-SD) ändert an diesen Ergebnissen nichts. Die elektronische Struktur von **4** ähnelt demnach der von Bicyclobutan **2**^[16b,c]. Die zentrale Si1–Si3-Bindung in **4** hat ähnlich wie in **2** beträchtlichen π -Charakter, und die Populationsanalyse nach Mulliken weist die Si1Si3-Wechselwirkung als antibindend aus. Im Bindungsdehnungsisomer **5** ist der antibindende Charakter zwischen Si1 und Si3 größer; **5** kann als Diradikal in einem Singulettzustand bezeichnet werden. Die Merkmale dieser Struktur wurden von Dabisch und Schoeller beschrieben^[8]. Die HSi1Si3-Winkel an den Brückenkopfatomen in **5** sind wie die Bindungswinkel in SiH₃[°] nahezu 90°. Dadurch kommen sich die beiden Wasserstoffatome an den Brückenkopfatomen sehr nahe. Obwohl für Si₄H₆ **5** energieärmer als **4** ist, wird sich diese Reihenfolge umkehren, wenn anstelle von Wasserstoffatomen sperrige Substituenten an den Brückenkopfatomen eingeführt werden. Dies konnte rechnerisch bestätigt werden: Ersetzt man die beiden Wasserstoffatome an den Brückenkopfatomen in **4** und **5** durch Methylgruppen unter Beibehaltung der Geometrie des Si₄H₆-Gerüsts, kehren sich die relativen Stabilitäten um. Die noch größeren tBu-Substituenten in **1** können in einer Struktur wie **5** überhaupt nicht mehr untergebracht werden. Als Folge davon ähnelt die Struktur von **1** der von **4**. Die tBu-Gruppen sind wegen der großen RSiSi-Winkel weit voneinander entfernt (Tabelle 1).



Die Spannungsenergie von Bicyclobutan **2** beträgt 66.5 kcal mol⁻¹^[12, 13b]. Ein etwas höherer Wert (70.6 kcal mol⁻¹, 3-21G*^[1a]) wurde mit der homodesmotischen

Gleichung (a) für **4** theoretisch bestimmt. Dieser Unterschied deutet darauf hin, daß die Spannungsenergie in Siliciumdreiringen höher ist als in Kohlenstoffdreiringen (Tabelle 2)^[1, 14]. Allerdings ist Cyclotetrasilan weniger gespannt als Cyclobutan^[1, 3]. Demnach nimmt bei der Öffnung von Bicyclobutan **2** zu einem Vierring-Diradikal als hypothetischem Bindungsdehnungsisomer die Ringspannung weniger ab als beim entsprechenden Übergang von **4** nach **5**: Dem Wert von 40 kcal mol⁻¹ für **2** stehen 52 kcal mol⁻¹ für **4** gegenüber, wobei angenommen wird, daß die Vierring-Diradikale dieselbe Spannungsenergie wie *cyclo-C₄H₈* bzw. *cyclo-Si₄H₈* haben. Ähnliche Überlegungen haben Wiberg et al. zur Analyse von Ringöffnungsprozessen bei gespannten polycyclischen Systemen angestellt^[15]. Diese Unterschiede in den thermodynamischen, die Ringöffnung fördernden Eigenschaften und die niedrigere Si–Si-Disssoziationsenergie (74 kcal mol⁻¹ für H₃Si–SiH₃ gegenüber 88 kcal mol⁻¹ für H₃C–CH₃)^[16] erklären, warum Si₄H₆ die Bindungsdehnungs-Struktur **5**, C₄H₆ dagegen eine Struktur mit normalen Bindungslängen (**2**) bevorzugt. Beide Faktoren tragen auch dazu bei, daß die Inversionsbarriere im Bicyclotetrasilan **1**^[2b] niedriger ist als in Bicyclobutan **2**^[17, 18].

Es wird gefolgt, daß **1** nur wegen der sperrigen Substituenten an den Brückenkopfatomen eine mit **4** vergleichbare Struktur hat. Könnten Verbindungen synthetisiert werden, in denen diese Substituenten durch Wasserstoffatome oder durch einen überbrückenden Ring ersetzt sind, so wird als Struktur eine vorhergesagt, die dem Bindungsdehnungsisomer **5** entspricht. Tatsächlich liefern vorläufige Rechnungen an Pentasilan[1.1.1]propellan nur ein einziges Energieminimum mit einem großen Abstand von etwa 2.9 Å zwischen den Brückenkopfatomen.

Eingegangen am 21. Juli 1986,
veränderte Fassung am 2. Januar 1987 [Z 1867]

- [1] a) P. von R. Schleyer, *NATO ASI Ser. Ser. C* 189 (1986) 69; b) A. F. Sax, *Chem. Phys. Lett.* 127 (1986) 163; c) J29 (1986) 66.
- [2] W. W. Schoeller, T. Dabisch, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1706; die dort angegebenen Spannungsenergien wurden nicht mit homodesmotischen Gleichungen (siehe [13a]) ermittelt und sind zu niedrig. Eine nachträgliche Verwendung homodesmotischer Gleichungen führt zu Ergebnissen, die mit denen aus [1] und Tabelle 1 in Einklang sind (W. W. Schoeller (Bielefeld), persönliche Mitteilung).
- [3] W.-D. Stohrer, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 779, 1661.
- [4] M. N. Paddon-Row, L. Radom, A. R. Gregory, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 477; A. R. Gregory, M. N. Paddon-Row, L. Radom, W.-D. Stohrer, *Aust. J. Chem.* 30 (1977) 473.
- [5] a) S. Masamune, Y. Kabe, S. Collins, D. J. Williams, R. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 5552; b) R. Jones, D. J. Williams, Y. Kabe, S. Masamune, *Angew. Chem.* 98 (1986) 176; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 173; c) Si–Si-Bindungen in ungespannten Organosiliciumverbindungen sind gewöhnlich 2.34–2.35 Å lang; sterische Effekte können allerdings zu Verlängerungen bis 2.7 Å führen: N. Wiberg, H. Schuster, A. Simon, K. Peters, *ibid.* 98 (1986) 100 bzw. 25 (1986) 79; zu Abständen bei nicht-bindenden Si–Si-Wechselwirkungen siehe M. J. Michalczyk, M. J. Fink, K. J. Haller, R. West, J. Michl, *Organometallics* 5 (1986) 531.

Tabelle 2. Vergleich der Spannungsenergien [kcal mol⁻¹] in kleinen Kohlenstoff- und Siliciumringen [a].

Methode	(CH ₂) ₃	(SiH ₂) ₃	(CH ₂) ₄ (D _{2d})	(SiH ₂) ₄ (D _{2d})	C ₄ H ₆ 2	Si ₄ H ₆ 4 [b]
3-21G (sp-Basis)		43.0		19.2		78.4
3-21G* (spd-Basis)		40.3 [c]		18.4		70.6
Pseudopotential (sp)		40.6		18.1		69.7
Pseudopotential (spd)		39.2		16.6		
Experiment [d]	28.1	—	26.9	—	66.5	—

[a] Wenn nicht anders vermerkt, beziehen sich Siliciumdaten auf [1] und Kohlenstoffdaten auf [12], wobei Gleichung (b) zugrunde gelegt ist. [b] Diese Arbeit; mit Gleichung (a). [c] Andere Werte: 39.6 (6-31G*//6-31G*); 38.2 (MP2/6-31G*//6-31G*); siehe [1a]. [d] Siehe [12]. Berechnete Werte (6-31G*-Basis) sind mit den experimentellen nahezu identisch: K. B. Wiberg, *J. Comput. Chem.* 5 (1984) 197.

- [6] a) P. H. M. Budzelaar, E. Kraka, D. Cremer, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 561, zit. Lit.: b) M. D. Newton, J. M. Schulman, *ibid.* 94 (1972) 767; c) Übersichten: F. H. Allen, *Tetrahedron* 38 (1982) 645; S. Hoz, *ibid.*, im Druck; [13b].
- [7] a) G. Fritz, S. Wartanessian, E. Matern, W. Hönte, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475 (1981) 87; b) die 3-21G(*)-Struktur von 2,4-Disilabicyclobutan ist charakterisiert durch $r(CC)=1.754$, $r(SiC)=1.829 \text{ \AA}$ und einen Faltungswinkel von 125.8° (P. von R. Schleyer, unveröffentlicht).
- [8] T. Dabisch, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 896.
- [9] Mit dem Programm GAUSSIAN 82; siehe W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
- [10] R. Janoschek, A. Sax, E. A. Halevi, *Isr. J. Chem.* 23 (1983) 58; A. F. Sax, *J. Comput. Chem.* 6 (1985) 469.
- [11] H. J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5794; H. J. Werner, E. A. Reinsch, *ibid.* 76 (1982) 3144.
- [12] P. von R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2377.
- [13] a) P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Brett, *Tetrahedron* 32 (1976) 317; b) A. Greenberg, J. F. Lieberman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978.
- [14] D. Cremer, J. Gauss, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7467.
- [15] K. B. Wiberg, F. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5239.
- [16] R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 246.
- [17] a) R. B. Woodward, D. L. Dalrymple, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4612; b) für eine GVB-PRDDO-Rechnung siehe P. G. Gassman, M. L. Greenlee, D. A. Dixon, S. Richtsmeier, J. Z. Gougoutas, *ibid.* 105 (1983) 5865.
- [18] Die Übergangsstruktur für die Inversion von Si_4H_6 muß mit einem MC-SCF-Ansatz für die Wellenfunktion berechnet werden (vgl. [17b]). Vorläufige Rechnungen weisen auf eine Übergangsstruktur mit niedrigerer Symmetrie als D_{2h} hin. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit dem UHF-optimierten Triplettzustand, für den ein nicht-planares Siliciumgerüst resultiert: P. von R. Schleyer, A. F. Sax, unveröffentlicht.

NEUE BÜCHER

Drei Bände der Reihe „Best Synthetic Methods“:

Hydrogenation Methods. Von P. N. Rylander. Academic Press, New York 1985. XV, 193 S., geb. \$ 48.00. – ISBN 0-12-605365-0

Methods for the Oxidation of Organic Compounds. Alkanes, Alkenes, Alkynes, and Arenes. Von A. H. Haines. Academic Press, New York 1985. XIX, 388 S., geb. \$ 83.00. – ISBN 0-12-315501-0

Palladium Reagents in Organic Synthesis. Von R. F. Heck. Academic Press, New York 1985. XX, 461 S., geb. \$ 99.00. – ISBN 0-12-336140-0

Die organisch-chemische Primärliteratur überschwemmt uns seit geraumer Zeit mit einer Flut neuer Synthesemethoden und Reagentien, von denen die meisten den selbstverständlichen Anspruch erheben, besser zu sein als die etablierten Verfahren. Der Synthetiker hat die Qual der Wahl und verläßt sich mehr auf den Instinkt als auf rationelles Kalkül. Diese unbefriedigende Situation will die vorliegende Buchreihe offensichtlich im Sturmangriff beheben: Der Benutzer soll im Fall des Falles nicht irgend ein, sondern schlicht und einfach das beste Verfahren inklusive Kochrezept vorfinden. Der Anspruch auf kritische Wertung geht klar über das hinaus, was andere hochangesehene Werke wie „Organic Synthesis“, „Organic Reactions“, „Reagents for Organic Synthesis“ oder „Houben-Weyl-Müller“ schon seit langem anbieten. Man durfte somit gespannt sein, inwieweit die Aussonderung der „besten“ Verfahren aus hunderten gelungen war.

Rylanders „Hydrogenation Methods“ scheinen es hierin besonders leicht zu haben, kann doch die schon 1899 gefundene katalytische Hydrierung geradezu als Musterbeispiel einer perfekt beherrschten Methode gelten. Das Buch beginnt mit einer gemessen am Gesamtumfang recht breiten (28 S.) allgemeinen Beschreibung von Katalysator-, Lösungsmittel- und Apparatevarianten, ohne über das Unverbindliche und Altbekannte hinauszukommen. Der Hydrierung von CC-Doppelbindungen ist das zweite Kapitel (23 S.) gewidmet, das auch nicht viel Neues bringt, zwar ausführlich auf die Crux der Doppelbindungsverschiebung eingeht, die viel lästigere Racemisierung bei der Hydrierung α -chiraler Olefine jedoch unterschlägt. Überhaupt werden die stereochemischen Aspekte auf vier Seiten abgetan. Dem ausführlichen Acetylenkapitel entnimmt man im wesentlichen, daß nichts über den guten alten Lindlar-Katalysator geht, und die breite Besprechung der Hydrierung von Heteromehrfachbindungen (50 S.) müßte im Zeitalter

der komplexen Hydride differenzierter ausfallen. Hydrierungen von Arenen sind mehr für die industrielle Praxis denn für den Laborgebrauch bedeutsam. Die drei letzten Kapitel berichten erschöpfend über Hydrogenolysen von Kohlenstoff-Halogen-Bindungen sowie von Heteroeinfachbindungen in Ringen und in acyclischen Schutzgruppen (Spaltung von O- und N-Benzylbindungen) und bieten viel Interessantes für jedermann. Insgesamt enthält Rylanders Buch viel wertvolle Detailinformation und so manchen nützlichen Tip, wobei es trotz klarer Gliederung an Systematik fehlt. Fast gewinnt man den Eindruck, als habe hier ein Experte in seinen wohlgefüllten, aber nicht mehr ganz aktuellen Zettelkasten gegriffen und sich nur wenig Gedanken darüber gemacht, wie man dem Ratsuchenden aus seiner momentanen Bedrängnis helfen könnte.

Geradezu abgeklärt erscheint demgegenüber das Buch von Haines, das in mustergültig übersichtlicher Form die Standardverfahren der Oxidation von CH-, C=C- und C≡C-Bindungen abhandelt. Die zahlreichen tabellarisch erfaßten Reaktionsbeispiele und detaillierten Versuchsvorschriften (beides fehlt im „Rylander“) machen das Buch zu einem echten Ratgeber am Laborplatz. Insgesamt dominiert das Altbewährte: so im Bereich der CH-Oxidation die Dehydrierung mit DDQ und Selen oder die Allyloxidation nach Kharash-Sosnovski und mit Selendioxid. Spezialverfahren wie „Remote Functionalization“ am Steroidgerüst nach Breslow oder Barton werden allerdings überbetont, während das so wichtige Vedejs-Reagens (MoO₅-Pyridin-HMPT) zur α -Hydroxylierung von Carbonylverbindungen nicht erwähnt wird. Das Kapitel über C=C-Oxidation ohne Bindungsbruch beschreibt die syn-Glykolisierung mit Iod-Silberacetat nach Woodward oder mit Osmiumtetroxid in allen möglichen Varianten. Auch die Epoxidierung mit Persäure oder unter Übergangsmetallkatalyse mit Hydroperoxiden ist ausführlich berücksichtigt, ebenso die Sharpless-Reaktion; allerdings fehlt der Hinweis auf die Möglichkeiten der diastereofacialen Steuerung bei der Persäure-Epoxidierung selbst. Im Abschnitt über oxidative C=C-Spaltung findet man reiche Information über Ozonolyse und Lemieux-Varianten. Das Alkin-kapitel beschränkt sich auf die Oxidation zu 1,2-Diketonen, die Spaltung terminaler Acetylene zu Carbonsäuren sowie die Glaser-Kupplung. Im Schlußkapitel beschäftigt sich der Autor eingehend mit den Aspekten der Oxidation von Arenen wie Hydroxylierung mit Persäuren, Peroxiden oder Bleitetraacetat, Chinonbildung mit Cerammonium-