

Organoselen- und -tellurchemie im Aufwind

Organische Verbindungen von Selen und Tellur sind seit Mitte des vorigen Jahrhunderts bekannt, aber da die Erfahrung lehrte, daß sie meist übelriechend, giftig und oft nur schwer rein zu erhalten sind, verbannte man sie ins Kleingedruckte der Lehrbücher. Ähnlich wie die modernen Übergangsmetallorganischen Reagentien wurden Organoselenverbindungen erst in den vergangenen zwei Jahrzehnten zu wichtigen Hilfsmitteln in der Organischen Synthese. Wichtig für die moderne Organoselenchemie waren die Jahre 1973 und 1974, als *D. L. Klayman* und *W. H. H. Günther* (Wiley, 1973) sowie *R. A. Zingaro* und *W. C. Cooper* (Van Nostrand Reinhold, 1974) zwei grundlegende Monographien herausgaben und zugleich das Standardwerk der Organotellurchemie von *K. J. Irgolic* (Gordon and Breach, 1974) erschien. Die hier zu besprechenden Bände

Selenium Reagents and Intermediates in Organic Synthesis.

Von *C. Paulmier*. Pergamon Press, Oxford 1986. XIII, 463 S., broschiert, \$ 30.00. – ISBN 0-08-032485-1

The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds, Vol. 1. Herausgegeben von *S. Patai* und *Z. Rappoport*. Wiley, Chichester 1986. XIV, 939 S., geb. £ 150.00. – ISBN 0-471-90425-2

Organoselenium Chemistry. Herausgegeben von *D. Liotta*. Wiley, Chichester 1987. IX, 422 S., geb. \$ 62.25. – ISBN 0-471-88867-2

zeigen, wie sehr das Interesse an Organoselen- und -tellurreagentien in den vergangenen 15 Jahren zugenommen hat. Die wesentlichen Gründe dafür faßt Sir *Derek Barton* in seiner Einführung zu *Paulmiers* Buch zusammen: Organoselenreagentien sind zwar im allgemeinen teurer und toxischer als entsprechende Schwefelverbindungen, aber sie reagieren unter wesentlich milderden Bedingungen. So sind beispielsweise Selenat-Ionen bessere Nucleophile, die durch Substitutionsreaktionen leichter eingeführt werden können, und die besser handzuhabenden Selenenylchloride reagieren effektiver mit Enolaten. Schonende Reaktionsbedingungen sind vor allem bei Umsetzungen von ungesättigten Molekülen mit verschiedenen funktionellen Gruppen wichtig, z. B. in der Naturstoffchemie. Einige der Organoselenreagentien erfüllen auch die heutigen Anforderungen bezüglich Chemo-, Regio- und Stereoselektivität.

Vom Schwefel zum Tellur abnehmende Bindungsstärken führen zu geringerer Stabilität von bestimmten Selen- und Tellurverbindungen, z. B. von kleinen Ringen und Molekülen mit C=Se- und C=Te-Bindungen. Gerade diese ist aber für die Organische Synthese von Nutzen, was beispielsweise der leichte RSe/Li-Austausch an Selenoacetalen, oder Epoxidringöffnungen mit anschließender spontaner Deselenierung oder Detellurierung zeigen. Das Buch von *Paulmier* wendet sich an präparativ arbeitende Organiker: In einem Guß geschrieben, gibt es einen kurzen Abriss über Substanzklassen, über die im Handel erhältlichen Selenreagentien sowie über die Darstellung der für Organiker wichtigsten anorganischen Selenverbindungen. Erzeugung und Umwandlung selenorganischer funktioneller Gruppen werden in Kapitel II bis VI beschrieben. Mir gefällt besonders die Behandlung der reaktiven Eigenschaften, etwa die

Abschnitte über die *syn*-Eliminierung (Seite 132ff.) und die 2,3-sigmatropen Umlagerungen von allylischen Selenoxiden (Seite 143ff.). Ebenso hilfreich sind die systematisierenden Kapitel über Additionsreaktionen (VII), Additionsreaktionen mit Cyclisierung (VIII), Oxidationsreaktionen (XII) und Reduktionsreaktionen einschließlich spezieller Reaktionen unter Verwendung von elementarem Selen, Alkalimetallselenolaten und COSe (XIII). Die Chemie selen-substituierter Carbokationen wird gestreift, den Carbanionen ist ein Kapitel gewidmet (IX), ebenso werden die Grundzüge der Selenocarbonylchemie klar dargelegt.

Entsprechend dem Buchtitel ist *Paulmier* in erster Linie an synthetischen Aspekten interessiert, Diskussionen über Struktur, Bindung und spektroskopische Daten sind aufs Nötige beschränkt. Dies führt zu einem erfreulich straffen Text, so daß nach der Pflicht noch Raum bleibt für ein Kür-Kapitel über spezielle Strukturen, Naturstoffe und biologisch aktive Verbindungen (XIV). In diesem Kapitel stellt *Paulmier* Synthesebeispiele zur Illustration der Organoselen-Methodologie vor. Literaturzitate, die weitgehend aus den Jahren 1974–1984 stammen, sind kapitelweise zusammengefaßt, und ein übersichtliches Autoren- und Schlagwortverzeichnis existieren. Obwohl das Originalmanuskript photo-reproduziert wurde, ist der Text (unterstützt durch übersichtliche Formelbilder und Schemata) gut lesbar: Eine lohnende Anschaffung!

Der von *Patai* und *Rappoport* herausgegebene Band 1 des auf zwei Bände konzipierten Werks „The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds“ ist aufgrund des völlig verschiedenen Konzepts keine Konkurrenz zu dem Buch von *Paulmier*. Wie üblich in der Serie „The Chemistry of Functional Groups“ wurden Fachleute gewonnen, die 18 mehr in die Tiefe gehende Kapitel verfaßten. Dadurch entstand eine umfassende Stoffsammlung, bei der einzelne Kapitel schon Monographie-Charakter haben. Die meisten Autoren verzichteten – dem Anspruch der Herausgeber folgend – auf Vollständigkeit und konzentrierten sich auf neuere Entwicklungen. Umfassend sind die Beiträge über Strukturchemie (*I. Hargittai*, *B. Rozsondai*, mit fast 100 Seiten eine Art Se/Te-Anhang zu *Hargittais* Buch über Strukturen flüchtiger Schwefelverbindungen) und über Komplexe mit Se- und Te-Liganden (*H. J. Gysling*, auf über 170 Seiten vorzüglich zusammengestellt, eine Fundgrube für Anorganiker!). Weitere Schwerpunkte sind NMR-, ESR-, Massenspektroskopie, Analytik, Heterocyclen, dirigierende und aktivierende Effekte. Die Beiträge über funktionelle Gruppen mit Se und Te in verschiedenen Oxidationszahlen (*N. Sonoda*, *A. Ogawa*) sowie über tetra- und höhervalente Se- und Te-Derivate (*J. Bergmann*, *L. Engman*, *J. Sidén*) schließen synthetische Anwendungen ein, aber die umfassende Präsentation synthetischer Methoden und Anwendungen ist erst für Band 2 angekündigt^[*]. Beiden Bänden zusammen wird wohl die Funktion eines unentbehrlichen, leider auch sehr teuren Handbuchs über organische Selen- und Tellurchemie zukommen, das zu begrüßen ist, da dieser Stoff in „Comprehensive Organometallic Chemistry“ nicht behandelt wurde. Von Vorteil ist, daß Selen- und Tellurchemie gemeinsam behandelt werden und an vielen Stellen Struk-

[*] Band 2 ist Ende 1987 erschienen:

The Chemistry of Organic Selenium and Tellurium Compounds. Vol. 2. Herausgegeben von *S. Patai*. Wiley, Chichester 1987. XIV, 864 S., geb. £ 140.00. – ISBN 0-471-91020-1

tur/Reaktivitätsvergleiche in der Reihe S/Se/Te angestellt werden. Dies dient dem Verständnis grundsätzlicher Trends und Zusammenhänge in der sechsten Hauptgruppe und trägt zur Systematisierung unseres Wissens bei.

Liottas „Organoselenium Chemistry“ enthält neun Übersichtsartikel, die elektrophile, nucleophile und radikalische Reaktionen sowie Oxidationen an Organoselenverbindungen und die Chemie von Carbanionen und organischen Leitern mit Selen behandeln. Diese Teilgebiete der Selenchemie sind sehr gut beschrieben (z. B. im Kapitel Selenoacetal, Carbanionen, sigmatrope Umlagerungen, von H. J. Reich), aber insgesamt ist dieses Buch keine deutliche Alternative zu dem Band der *Patai-Serie*, zumal den schönen Beiträgen von T. G. Back über elektrophile und radikalische Reaktionen und F. S. Guziec, Jr. über Selenocarbonyle in dem von Liotta herausgegebenen Buch Artikel derselben Autoren in Band 2 des *Patai/Rappoport* folgen^[1].

Wolf-Walther du Mont [NB 857]
Fachbereich Chemie
der Universität Oldenburg

A Pictorial Approach to Molecular Bonding. Von J. G. Verkade. Springer, Berlin 1986. XIII, 282 S., geb. DM 125.00. – ISBN 3-540-96271-9

Hier kam ein altes Vorlesungsmanuskript aus den frühen siebziger Jahren zum Druck, das nun zu dem oben genannten Preis erstanden werden kann. Wie bekannt, wird allerdings nicht jeder Wein mit den Jahren besser. Die hier auf bildlicher Basis abgehandelte chemische Bindung ist nicht nur frei von jeglicher Energetik, sondern es wurden auch gänzlich die unterschiedlichen Größen der Atome und Atomorbitale ignoriert.

Unter diesen Voraussetzungen war es nicht mehr schwer, den Inhalt klar und übersichtlich zu gliedern. Der allgemeine Teil ist kurz und bezieht sich auf Wasserstofforbitale und auf das Formale zum Hybridisierungskonzept. Da für den Autor, wie oben schon angedeutet, nur das Winkelverhalten der Wasserstofforbitale für die chemische Bindung von Bedeutung ist, wurden alle radialen Faktoren von vornehmerein weggelassen. Einige nachträgliche kurze Bemerkungen zu Größe und Energie von Wasserstofforbitalen werden zwar gemacht, aber davon wird später bei der chemischen Bindung kein Gebrauch gemacht. Bevor man noch irgend etwas über andere Atome außer Wasserstoff erfährt, wird bereits über chemische Bindung gesprochen. Diese wird systematisch anhand bekannter Beispiele illustriert. Es geht mit den zweiatomigen Molekülen los, denen die dreiatomigen folgen. Ordnetes Prinzip sind die geometrischen Formen der Moleküle. Demnach lauten die weiteren Kapitel tetraedrische Moleküle, ringförmige Moleküle, oktaedrische Moleküle, bipyramidal Moleküle, prismatische Moleküle. Die jeweiligen Ziele sind die topologischen Formen der Molekülorbitale und qualitative MO-Korrelationsdiagramme. Wer dem Autor folgen will, muß sich mit ungewohnten Darstellungsarten und neuen Abkürzungen vertraut machen. Atomorbitale werden nicht durch Konturlinien, sondern mit Pfeilen dargestellt: Spitze ist das positive und Schaft das negative Phasenzeichen. Demnach werden auch Molekülorbitale nicht durch LCAOs, sondern durch LCVOs (Linear combination of vector orbitals) dargestellt. Alle MOs werden aus GOs erzeugt, den sogenannten Generatororbitalen. Das sind fiktive Atomorbitale in den Zentren der Moleküle. VOs an Zentralatomen sind SOs, das heißt Symmetrieorbitale.

Ein Gesichtspunkt verdient noch besondere Beachtung. Wo immer möglich, werden neben den kanonischen, delo-

kalisierten Molekülorbitalen auch lokalisierte angegeben. Auch diese werden aus einem speziellen Satz von GOs erzeugt. Das Konzept ist nützlich und erfolgreich, solange die Moleküle hinreichend symmetrisch gebaut sind.

Der eingangs erwähnte, schon leicht angegraute Charakter des Buches tritt gelegentlich drastisch zu Tage, wenn Cyclobutadien erst kürzlich entdeckt wurde und einen Triplet-Grundzustand hat; oder wenn Prismen als ein noch unbekanntes Molekül bezeichnet wird. Am Ende eines jeden Kapitels findet man eine Reihe von Aufgaben; manch einer mag sich in diesem Buch einige Anregungen zur Erzeugung von Molekülorbitalen holen.

Rudolf Janoschek [NB 875]
Institut für Theoretische Chemie
der Universität Graz (Österreich)

Ab-initio Molecular Orbital Theory. Von W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer und J. A. Pople. Wiley, Chichester 1986. XVIII, 548 S., geb. £ 81.80. – ISBN 0-471-81241-2

Nach einer sehr knappen Einleitung in die quantenmechanischen Grundlagen der ab-initio-MO-Theorie werden die unter dem Namen GAUSSIAN n (wobei n eine der Jahreszahlen 70, 76, 80, 82 und 85 bedeutet) allgemein verfügbaren Programmpakete, an deren Entwicklung einige der Autoren dieses Buches wesentlichen Anteil hatten, in recht pragmatischer Weise vorgestellt. Der Hauptteil des Buches ist Anwendungen der GAUSSIAN-n-Programme gewidmet, wobei gelegentlich auch Rechnungen mit anderen Programmsystemen berücksichtigt werden, vor allem dann, wenn zu der entsprechenden Frage keine GAUSSIAN-Rechnungen vorliegen.

Diese Zusammenstellung der numerischen Ergebnisse ist überaus verdienstvoll. Dem Leser wird durch dieses Buch eine mühsame Suche in den Originalarbeiten erspart. Da alle mit dem GAUSSIAN-Programm durchgeföhrten Rechnungen bestimmten Standardisierungskriterien genügen, sind auch Ergebnisse aus verschiedenen Arbeitsgruppen vergleichbar. Gerade die Fülle des Materials macht das Buch überaus nützlich. Es ist sicherlich beeindruckend, was man heute mit ab-initio-MO-Rechnungen alles machen kann: von der Bestimmung der Gleichgewichtsstruktur von Molekülen über die Berechnung von Schwingungsspektren, Rotations- und Inversionsbarrieren, Bindungs- oder Reaktionsenergien, zwischenmolekularen Wechselwirkungen bis zur Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Besonders zu erwähnen sind die Ergebnisse über Carbokationen und Carbodikationen sowie über Lithium-Kohlenstoff-Verbindungen. Die Lektüre dieses Buches sollte jeden Organiker überzeugen, daß die ab-initio-MO-Theorie aus seinem Arbeitsgebiet nicht mehr wegzudenken ist. Für jeden, der an solchen Rechnungen interessiert ist, liegt jetzt ein unentbehrliches Nachschlagewerk vor, auch eine gute Einführung in die Benutzung den GAUSSIAN-Programme. Was das Buch nicht ist und auch nicht sein will (in diesem Sinn ist der Titel des Buches etwas irreführend), ist eine Darstellung des heutigen Stands der Methodik der ab-initio-Quantenchemie schlechthin. Dafür orientiert es sich zu sehr an GAUSSIAN-n und geht zu wenig auf Grundlagenfragen ein (etwa zur Elektronenkorrelation, zu nichtadiabatischen oder relativistischen Effekten). Die meisten Leser werden dies aber kaum als einen Nachteil empfinden.

Werner Kutzelnigg [NB 891]
Abteilung für Chemie
der Universität Bochum