

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. Rapoport*. 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 -tellur-reagentien 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 milderen Bedingungen. So sind beispielsweise Selenolat-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 132 ff.) und die 2,3-sigmatropen Umlagerungen von allylischen Selenoxiden (Seite 143 ff.). 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 *Rapoport* 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. Ogasawa*) 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