

CAS-Registry-Nummern:

(Me₃Si)₂PLi: 59624-91-8 / Me₃SiP=C(rBu)OSiMe₃: 78114-26-8 / rBuC≡CLi: 37892-71-0 / Me₃SiN₃: 4648-54-8 / Me₃SiC(N₂)Li: 84645-45-4 / **5a**: 4460-46-2 / **5b**: 4900-03-2 / **5c**: 82849-43-2 / **5d**: 4222-27-9 / **7a**: 78129-68-7 / **7b**: 101055-70-3 / **7c**: 117972-60-8 / **10a**: 118398-71-3 / **10b**: 118398-72-4 / **10c**: 118398-73-5 / **10d**: 118398-74-6 / **10e**: 118398-75-7 / **10f**: 118398-76-8 / **10g**: 118398-77-9 / **11**: 118398-78-0 / **12**: 118398-79-1 / **13**: 118398-80-4 / **14**: 118398-81-5 / **15**: 118398-82-6 / **16**: 118398-83-7.

- [1] A. Padwa, A. D. Woulhouse in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7, Pergamon, Oxford 1984, S. 47 ff.
- [2] M. Regitz, B. Arnold, D. Danion, H. Schubert, G. Fusser, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90 (1981) 615.
- [3] Vgl. [1], S. 87.
- [4] Eine Verbindung vom Typ **3** ist erst seit kurzem bekannt: O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1257.
- [5] Isomere des Typs **4** mit Alkyl- und Arylsubstituenten am Phosphor sind länger bekannt: F. Mathey, *Angew. Chem.* 99 (1987) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 275, zit. Lit.
- [6] **5a**: A. Padwa, M. J. Pulwer, T. J. Blacklock, *Org. Synth.* 60 (1981) 54; **5b**: W. H. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4396; **5c**: R. A. Moss, L. A. Perez, J. Wlostowska, W. Guo, K. Krogh-Jespersen, *J. Org. Chem.*

47 (1982) 4177; **5d**: N. P. Smith, J. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1979, 1298.

- [7] **7a**: G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 16; verbesserte Synthese: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645; **7b**: T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* 1986, 31; **7c**: W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 39.
- [8] Intramolekularer Ringschluß von Phosphaalkenylcarbenen siehe [4].
- [9] Addition eines Silandiyls an Phosphaalkine: A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* 99 (1987) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 776; Addition eines Germandiyls an **7a**: A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 753.
- [10] Für den *P*-Phenylrest in 1,2,3-Triphenyl-1*H*-phosphiren ist dies durch Kristallstrukturanalyse belegt: A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 45.
- [11] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430 (1977) 66.
- [12] Zur Konfigurationszuordnung siehe G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 7; weitere Beispiele siehe Zitate für **7b** und **7c** in [7].
- [13] Anmerkung bei der Korrektur (30. Dezember 1988): (1-Chlor-2,3-diphenyl-1*H*-phosphiren)pentacarbonylwolfram wurde kürzlich unabhängig von uns synthetisiert. Beim Ablösen des Metalls wird allerdings das erwartete Chlorphosphiren zu Bis(2,3-diphenyl-1*H*-phosphiren-1-yl)ether hydrolysiert: B. Dechamps, F. Mathey, *New J. Chem.* 1989, im Druck.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 1161, D-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers und die zur Entwicklung dieser Kraft geeigneten Maschinen. Von S. Carnot. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden 1988. LXIV, 144 S., geb. DM 98.00. – ISBN 3-528-08542-8

Thermodynamik, gekonnt angewandt, ist ein sehr nützliches Werkzeug für die Planung von chemischen und anderen Anlagen, sie ist und bleibt eine wirksame und zuverlässige Hilfe beim Erschließen neuer und beim Vertiefen bestehender Gebiete im weiten Bereich der Natur- und Ingenieurwissenschaften. Zu den Werken, die am Anfang der Thermodynamik stehen, gehört Carnots „Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu“. Es wurde von Ostwald in die „Klassiker der exakten Wissenschaften“ aufgenommen und von ihm selbst mit obigem Titel übersetzt. Jetzt erscheint das Werk neu, erweitert um ein Vorwort, eine Einführung und Erläuterungen zum Text von R. Fox.

Carnots Buch verdient auch heute unser Interesse. Einmal ist es ein wesentlicher Beitrag zur Entstehung der

Thermodynamik, dann verdeutlicht es, wie ein kluger Kopf mit den Vorstellungen seiner Zeit und mit den zum Teil widersprüchlichen experimentellen Ergebnissen umgeht, wie er abwägt. Schließlich zeigt es die der Dampfmaschine zugrundeliegenden Prinzipien auf.

„Das Studium dieser Maschine ist von höchstem Interesse, denn ihre Wichtigkeit ist ungeheuer und ihre Anwendung steigert sich von Tag zu Tag“. Carnots Einleitung zu seinem Buch könnte heute als Vorbild für die Begründung zu einem Forschungsantrag für irgendein „aktuelles Projekt“ dienen, manches überzeugende Argument kann direkt übernommen werden. Dabei dürfte das Buch auf die Entwicklung der Dampfmaschine zu seiner Zeit kaum Einfluß gehabt haben. Es richtete sich vorzugsweise an Ingenieure, aber für sie waren Carnots Überlegungen nicht konkret genug. Den rechten Weg konnten sie auch so letztlich kaum verfehlen, denn Wirtschaftlichkeit und guter Wirkungsgrad waren damals nicht zu trennen.

Zur Herleitung eines Modellprozesses für die Wirkungsweise der Dampfmaschine ging Carnot von der Vorstellung eines Wärmestoffes aus (nicht der Wärmebegriff im heutigen Sinne!), der die Tendenz hat, sich zu niedrigen Temperaturen hin ins Gleichgewicht zu setzen, und der dabei Volumenarbeit leisten kann. Er behandelt die isotherme Expansion und Kompression für ideale Gase eingehend, ohne daß dabei die Konstanz der inneren Energie angesprochen wird. (Für den Gay-Lussacschen Versuch bietet er Deutungen an, die mit der Wärmestofftheorie nicht im Widerspruch stehen.) Auch die Kompression ohne Austausch von „Wärmestoff“ (adiabatische Kompression) wird diskutiert, ebenso $C_p - C_v = R$ und der Zusammenhang $\kappa = C_p/C_v$ mit der Gasart. Als sehr wichtig wird von ihm angesehen, daß der als thermodynamisch optimal erkannte Kreisprozeß mit den beiden Wärmebädern, der seinen Namen trägt, nicht vom Arbeitsmedium abhängt. Überlegungen zur Verbesserung des Wirkungsgrades führen ihn bis zum Verbrennungsmotor.

Welche experimentellen Daten standen *Carnot* zur Verfügung? Die Kenntnis des Verhaltens von Zwei-Phasen-Systemen war eher qualitativ, die Frage, wie stark die spezifischen Wärmen der Gase und auch des Wasserdampfs von Temperatur und Volumen abhängen, war nicht eindeutig geklärt. Messungen an Dampfmaschinen waren meist sehr ungenau. *Carnot* hat sich jedoch immer wieder bemüht, quantitative Zusammenhänge zwischen Modell und Wirklichkeit herzustellen, und dabei Versuchsergebnisse sehr gewissenhaft (vielleicht zu gewissenhaft?) berücksichtigt.

Warum hat *Carnot* die Hauptsätze der Thermodynamik nicht aufgeschrieben? Er kannte den Ausdruck für die Volumenarbeit (einschließlich Dimension!), die Gleichung für das ideale Gas und den Gay-Lussacschen Versuch. Über diese Frage ist viel spekuliert worden, öfter natürlich mit dem „Wissen dessen, der vom Rathaus kommt“. Es ist beeindruckend, wie sorgfältig *Carnot* mit Kenntnissen und Vorstellungen seiner Zeit umgeht. Zum Erlebnis, zu einem Lehrstück dafür, wie neue Erkenntnisse vorbereitet werden, wie sie entstehen können, wird das Buch, wenn man sieht, wo für ihn – bedingt durch seine Voraussetzungen – die Schwierigkeiten lagen. *Carnots* Aufzeichnungen im Anhang des Buches weisen dann auch auf seine Zweifel an der Wärmestoff-Vorstellung hin.

Dieses Buch kann jedem, der sich für die Entwicklung einer Wissenschaft interessiert, ganz besonders empfohlen werden. Die Erläuterungen von *R. Fox* liefern ein sehr gutes Bild des Umfeldes, in dem *Carnot* gewirkt hat. Sie sind mit viel Verständnis, auch für Leser, die der Dampfmaschine oder der Thermodynamik ferner stehen, verfaßt.

Heinz Gg. Wagner [NB 950]
Institut für Physikalische Chemie
der Universität Göttingen

Silicon Reagents in Organic Synthesis. Reihe: Best Synthetic Methods. Von *E. Colvin*. Academic Press, New York 1988. XXII, 147 S., geb. £ 27.00. – ISBN 0-12-182560-4

Über die neue Serie „Best Synthetic Methods“ ist bereits berichtet worden^[*]. Nun ist der vierte, mit 140 Textseiten recht dünne Band erschienen, der sich mit Silicium als Schlüsselement in organischen Synthesen beschäftigt. Der Autor, *E. Colvin*, hat vor einigen Jahren schon mit seiner vorzüglichen Monographie („Silicon in Organic Synthesis“, Butterworth, London 1981) auf diesem Gebiet Maßstäbe gesetzt.

Der dort bewährten Gliederung folgt auch der jetzt erschienene Band: Einer allgemeinen Einführung in die Chemie von Siliciumverbindungen schließen sich charakteristische Beispiele der Stoffklassen und Reaktionstypen an (z. B. Vinylsilane, Allylsilane, Silyl-Anionen, Silylenol-ether, Peterson-Olefinierung usw.). Sehr nützlich sind die Zusammenstellungen einschlägiger Übersichtsartikel sowie der Hinweis auf die Vertreter von siliciumorganischen Zwischenprodukten; allerdings geschieht beides aus angelsächsischem Blickwinkel, so daß beispielsweise der Houben-Weyl-Band über Silicium in der Liste fehlt.

Bei den einzelnen Stoffklassen werden neben einführenden Schemata zu Synthese und Reaktivität vor allem Arbeitsvorschriften für viele charakteristische Umsetzungen angegeben; ein Block mit Literaturzitaten schließt jedes Kapitel ab. Im letzten Abschnitt des Buches ist aufgeführt, welche Verbindungen und Synthesen bereits in anderen

Sammelwerken (z. B. „Organic Syntheses“) mit ausführlicher Vorschrift zu finden sind. Es wäre allerdings sinnvoll gewesen, diese Hinweise in die vorherigen Kapitel zu integrieren.

Die Frage ist, wem dieses verhältnismäßig preiswerte Büchlein nützen soll. Man erhält zwar beim Durchblättern die eine oder andere Anregung, aber zum Verständnis helfen Einsteigern die älteren Monographien sicher mehr. Die auf diesem Gebiet Erfahreneren werden dagegen bereits ihre eigene Vorschriftensammlung besitzen, so daß das Charakteristikum dieser Serie – die mehr oder weniger ausführliche Beschreibung von Synthesen – auch für diese Gruppe kaum zusätzlichen Gewinn bedeuten wird. Eine derartige elementorientierte Methodenzusammenstellung hilft sicher wenig bei der Suche nach der *besten Methode* für ein präparatives Problem. „Best Synthetic Procedures“ wäre vielleicht ein weniger irreführender Titel für die ganze Serie.

Hans-Ulrich Reißig [NB 918]
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution. Von *H. Kurreck, B. Kirste* und *W. Lubitz*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York 1988. XII, 374 S., geb. DM 148.00. – ISBN 3-527-26791-3/0-89573-324-2

Die vorliegende Monographie über Anwendungen der ENDOR(Electron Nuclear DOuble Resonance)-Spektroskopie bei der Untersuchung freier Radikale in Lösung in der Organischen Chemie und Biologie wurde von anerkannten Fachleuten verfaßt und schließt eine Lücke auf dem Büchermarkt.

Seit etwa 25 Jahren sind ESR-Spektrometer kommerziell erhältlich und stehen dem Organischen Chemiker als Routinegeräte zur Untersuchung freier Radikale in Lösung zur Verfügung. Zur Vereinfachung komplexer ESR-Spektren wurde schon vor mehr als 30 Jahren die ENDOR-Spektroskopie entwickelt. Diese Technik war jedoch aufwendig und wurde nur in speziellen Fällen angewendet. Seit einigen Jahren sind nun ENDOR-Geräte auf dem Markt erhältlich, so daß diese Methode auch dem Routinegeräte nutzenden Organischen Chemiker zugänglich geworden ist. Es ist deshalb zu erwarten, daß sie in Zukunft verstärkt eingesetzt werden wird, insbesondere beim Studium von Radikalen mit zahlreichen koppelnden Kernen, deren ESR-Spektren nicht oder zumindest nicht eindeutig interpretierbar sind.

Das Buch wendet sich an zwei Leserkreise. Es trägt zum einen den Wünschen eines Lesers Rechnung, der sich über die Anwendungsmöglichkeiten der ENDOR-Technik in Organischer und Biologischer Chemie informieren will. Zum anderen bietet es dem Fachmann eine Übersicht über die bisherigen Resultate. Die Gliederung des Buches entspricht diesen Zielen.

Die Einleitung erläutert für den Nichtspezialisten in knapper und allgemeinverständlicher Form die wesentlichen Grundlagen. Es folgen zwei ausführlichere Kapitel über die Prinzipien und theoretischen Aspekte der Methode, wobei das erste sich mehr an den Organischen Chemiker und das zweite – verfaßt unter Mithilfe eines Physikers (Dr. *Plato*, Freie Universität Berlin) – mehr an den Spektroskopiker wendet. Das vierte Kapitel, das den Grundlagen der ENDOR-Spektroskopie von Heterokernen gewidmet ist, schließt den allgemeinen Teil des Buches ab.

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 99 (1987) 377.