

nenten-Katalysatoren den größten Teil des Buches ein. Möglichkeiten und Grenzen werden anhand von Beispielen wie der Aromatisierung von Dodecan, der Oxidation von Aromaten oder der Isoprensynthese aus Formaldehyd erläutert.

Die Monographie ist flüssig zu lesen und gibt einen Einblick in die Zusammenhänge zwischen den molekularen Eigenschaften und der Aktivität von Katalysatoren. Wer tiefer in die Methode einsteigen will, um sie auf eigene Arbeiten anzuwenden, muß allerdings auf die Primärliteratur zurückgreifen. Diese ist, wie aus den Literaturangaben ersichtlich, meist nur in russischer Sprache zugänglich. Das Buch ist somit weniger für die tägliche Arbeit des Praktikers geeignet. Es wendet sich vielmehr an Leser, die sich theoretisch mit Katalysatoren beschäftigen oder längerfristig an der Fortentwicklung chemischer Großverfahren arbeiten und eine große Datenflut bewerten müssen.

Jochem Henkelmann [NB 1006]
BASF AG
Ludwigshafen

Carbyne Complexes. Von H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert und K. Weiss. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York 1988. XVIII, 235 S., geb. DM 120.00. – ISBN 3-527-26948-7/0-89573-849-X

Dieses Buch wurde Professor E. O. Fischer zum 70. Geburtstag am 10. November 1988 gewidmet. Fünf ehemalige Mitarbeiter lieferten dazu Beiträge über Synthese, molekulare und elektronische Struktur, Reaktivität und katalytische Eigenschaften von „Fischer-Carbinkomplexen“; als Ergänzung gibt R. R. Schrock (mit J. S. Murdzek) einen Überblick über Alkyldinkomplexe von Metallen in hohen Oxidationsstufen („Schrock-Carbinkomplexe“). Dieses Werk nun ist zusammen mit dem früheren Widmungsband^[*] eine beachtliche Würdigung der Verdienste E. O. Fischers und seiner Studenten um die Organometallchemie – noch über die Metallocene und π -Aren-Komplexe hinaus, für die Fischer 1973 gemeinsam mit G. Wilkinson den Nobel-Preis für Chemie erhielt.

Die Monographie ist auf einkernige Komplexe mit terminaler $\equiv\text{CR}$ -Gruppe beschränkt. Es sei erwähnt, daß es auch über die Carbingruppe kanten- oder flächenverknüpfte zwei- oder mehrkernige Organometallcluster gibt; P. Hofmann weist in der Einleitung seines Beitrags (siehe unten) darauf hin. Die Synthesen sowie die chemischen und strukturellen Eigenarten dieser vielkernigen Carbinkomplexe sind jedoch so andersartig, daß es gerechtfertigt ist, auf sie im vorliegenden Buch nicht näher einzugehen.

Die Literatur beginnt mit der Mitteilung über den ersten Carbinkomplex (E. O. Fischer, G. Kreis, C. G. Kreiter, J. Müller, G. Huttner, H. Lorenz, *Angew. Chem.* 85 (1973) 618; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 564) und ist bis ins zweite Halbjahr 1987 berücksichtigt. Im Vorwort geht W. A. Herrmann auf den Menschen E. O. Fischer ein und zeigt zugleich Höhepunkte seiner wissenschaftlichen Karriere auf. So erfahren wir unter anderem von Fischers ungebrochenem Interesse an Kunstgeschichte – eine der wenigen Ablenkungen, die er sich bei seiner ihn ansonsten völlig beanspruchenden Arbeit gestattet.

Der erste Beitrag dieses Bandes stammt von H. Fischer und beschreibt die Synthese von Fischer-Carbinkomplexen

mit Metallen der VI. bis VIII. Übergangsgruppe. Etwa 20 Methoden werden referiert, zu Beginn die Originalsynthese, bei der mit Lewis-Säuren aus Fischer-Carbenkomplexen eine nucleophile Abgangsgruppe abgespalten wird. Methoden wie die Abstraktion von O^{2-} aus Acylmetallaten oder die Umwandlung anderer Gruppen mit einem sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatom sind ebenso berücksichtigt wie Reaktionen von Komplexen, die bereits ein sp -hybridisiertes Kohlenstoffatom enthalten (etwa in CS oder CNR).

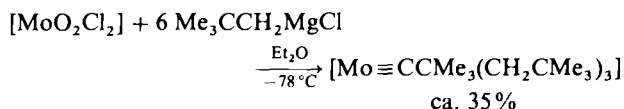
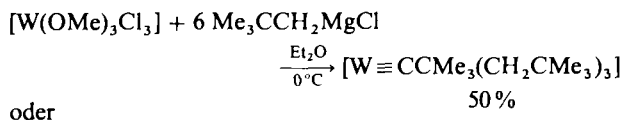
Der zweite Beitrag (U. Schubert) behandelt die Strukturen von etwa 80 Carbinkomplexen. Von diesen wiederum beziehen sich 80% auf Komplexe mit Metallen der VI. Nebengruppe (Cr, Mo, W). Nur zwei davon, nämlich $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{Cr}\equiv\text{C}-\text{CPh}=\text{C}\equiv\text{Cr}(\text{CO})_2\text{Cp}]$ und $[(t\text{BuO})_3\text{W}\equiv\text{CPh}]$, enthalten Baugruppen $\text{L}_n\text{M}\equiv\text{CR}$, bei denen die Strukturen sowohl des entsprechenden Alkins $\text{RC}\equiv\text{CR}$ als auch des zweikernigen Metallkomplexes $[\text{L}_n\text{M}\equiv\text{ML}_n]$ bekannt sind. Die Bindungslängen $d(\text{Cr}\equiv\text{C}) = 170.7(2) \text{ pm}$ und $d(\text{W}\equiv\text{C}) = 175.8(5) \text{ pm}$ haben die Werte, die man erhält, wenn man jeweils die Hälfte der $\text{M}\equiv\text{M}$ - und $\text{C}\equiv\text{C}$ -Abstände in den Referenzverbindungen addiert. Die Bindungslängen $\text{M}-\text{C}_{\text{carbin}}$ liegen für die Metalle der ersten Übergangsreihe (Cr, Mn, Fe) im Bereich 165–175 pm, während für die der zweiten und dritten Übergangsreihe (Mo bzw. Ta, W, Os) 175–190 pm gefunden werden; dies sind die kürzesten bekannten Metall-Kohlenstoff-Abstände.

Der dritte Beitrag stammt von P. Hofmann und handelt von der elektronischen Struktur. Zunächst werden Untersuchungen an $\equiv\text{CR}$ - und $\equiv\text{ML}_n$ -Fragmenten auf der Grundlage der Extended-Hückel-Methode vorgestellt. Es folgen Zusammenfassungen von Rechenergebnissen aus der Literatur, die teilweise mit anderen Verfahren, etwa der Fenske-Hall-SCF-Näherung oder mit ab-initio-SCF-MO-Methoden, gewonnen wurden. Die vorliegenden theoretischen Arbeiten liefern qualitativ übereinstimmende Ergebnisse, mit denen sich wichtige Eigenheiten dieser Komplexe erklären lassen. Außerdem sind Vergleiche mit experimentellen Untersuchungen, etwa durch Elektronenabsorptionsspektroskopie oder hochaufgelöste Röntgenbeugung (X-X), aufgenommen.

Der vierte Beitrag bietet einen auswählenden Überblick von F. R. Kreißl über die Reaktionen von Fischer-Carbinkomplexen. Das Carbin-Kohlenstoffatom erweist sich dabei generell als elektrophil, während es in Schrock-Alkyldinkomplexen nucleophil ist. Die Unterteilung ist aber nicht streng, da das Carbin-Kohlenstoffatom auch in einigen Fischer-Carbinkomplexen, z. B. $[\text{Cp}(\text{CO})_2\text{M}\equiv\text{CR}]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$), nucleophilen Charakter aufweist. An chemischen Eigenschaften von Komplexen der allgemeinen Formel $[\text{X}(\text{CO})_n\text{M}\equiv\text{CR}]$ werden diskutiert: Substitution von X oder CO, Veränderungen an der Carbinseitenkette R, Addition eines Nucleophils oder Elektrophils am C-Atom, Übertragungen des Carbinliganden und Oxidation oder Reduktion des Metalls.

Danach folgt der Beitrag von R. R. Schrock und J. S. Murdzek über Alkyldinkomplexe mit dem Metall in hohen Oxidationsstufen. Beispiele sind für Nb, Ta, Mo, W und Re bekannt, wobei sich das Metallatom im höchstmöglichen Oxidationszustand, d. h. d^0 , befindet, den Alkyldinliganden als Trianion gezählt. Der erste dieser Komplexe war das Salz $[\text{Li}(\text{dmp})][\text{Ta}\equiv\text{CCMe}_3(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3]$, das durch Abstraktion des Alkylden- α -Protons aus $[\text{Ta}=\text{CHCMe}_3(\text{CH}_2\text{CMe}_3)_3]$ mit Butyllithium in Gegenwart von DMP (DMP = *N,N'*-Dimethylpiperazin) erhalten wurde. Die gleiche Strategie erwies sich auch bei anderen Metallen als erfolgreich, z. B.

[*] K. H. Dötz, H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, U. Schubert, K. Weiss: *Transition Metal Carbene Complexes*, Verlag Chemie, Weinheim 1983; siehe *Angew. Chem.* 96 (1984) 819.



Komplexe mit anderen Alkyldingruppen sind durch Metathesereaktionen mit Alkinen oder aus Alkinen (gelegentlich auch Nitrilen) und Komplexen mit Metall–Metall–Dreifachbindungen zugänglich. Schrock–Carbinkomplexe wurden auch durch Halogenierung von Fischer–Carbinkomplexen erhalten (*A. Mayr*), was vielleicht die Rolle oxidierender Cokatalysatoren bei der Olefinmetathese durch Fischer–Carbinkomplexe (siehe unten) erklärt. Ebenso werden Metallacyclobutadienkomplexe und ihre Rolle bei der Alkinmetathese sowie andere Reaktionen von Alkyldinkomplexen abgehandelt. Strukturelle Eigenschaften (Bindungslängen $\text{M} \equiv \text{C}_\alpha$ und Winkel $\text{M}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$) von etwa 16 d^0 -Alkyldinkomplexen werden ebenso aufgelistet wie einige ^{13}C -NMR-Daten ($\delta(\text{C}_\alpha)$ und $^2J_{\text{CP}}$, sofern vorhanden) für über 250 Alkyldinkomplexe. Dieses Kapitel wird durch einen kurzen Abschnitt über Rheniumkomplexe abgeschlossen. Dagegen betonte Prof. *Schrock* beim E.-O.-Fischer-Festkolloquium in Garching gerade die zunehmende Bedeutung der d^0 -Alkyldin-Chemie dieses Metalls.

Der Band schließt mit einem Übersichtskapitel von *K. Weiss* über katalytische Reaktionen von Carbinkomplexen. Es beginnt mit einem Abschnitt über Alkenmetathesen und Ringöffnungspolymerisationen durch Carbinkomplexe in Gegenwart Lewis-saurer Cokatalysatoren, wobei man als eigentlich aktive Katalysatoren kationische Komplexe annimmt. Für den Komplex $[\text{Br}(\text{CO})_4\text{W} \equiv \text{CPh}]$ wurde die tautomere 16-Elektronen-Halogencarben-Form $[(\text{CO})_4\text{W} = \text{C}(\text{Br})\text{Ph}]$ als aktive Spezies vorgeschlagen (*T. J. Katz*). Auch Alkinmetathesen und Alkinpolymerisationen werden besprochen, was zu einer geringfügigen, aber nicht abträglichen Überschneidung mit einem Teil des unmittelbar voranstehenden Kapitels führt.

Alles in allem finde ich dieses Werk durchweg gut geschrieben, inhaltlich ausgewogen und fehlerfrei. Es ist jedem Chemiker wärmstens zu empfehlen, der sich für Organometallchemie und ihre Anwendungen auf katalytische Probleme interessiert. Im Sinne *E. O. Fischers*, dem dieses Werk gewidmet ist, wäre eine preiswerte Taschenbuchausgabe zu begrüßen.

Herbert D. Kaesz [NB 946]

Department of Chemistry and Biochemistry
University of California, Los Angeles, CA (USA)

The Elements. Von *J. Emsley*. Clarendon Press, Oxford 1989. 256 S., Paperback £ 9.95. – ISBN 0-19-855237-8

Wichtige Daten und Eigenschaften der chemischen Elemente sind bisher reichlich verstreut über Lehrbücher, Tabellenwerke und sonstige Spezialliteratur zu finden. Versuche, derartige Informationen kompakt an potentielle Interessenten zu vermitteln, beschränkten sich meist auf Fußnoten in Tafeln zum Periodensystem der chemischen Elemente. Insofern ist die Idee von *John Emsley*, ein handliches Nachschlagewerk in Buchform über die wichtigen Eigenschaften aller Elemente bis hin zum Nobelium zu verfassen, sehr zu begrüßen.

Jedem der in alphabetischer Reihenfolge angeordneten Elemente werden exakt zwei Seiten gewidmet, wobei stets nach dem gleichen Muster vorgegangen wird: historische Daten (Entdeckung, Namensgebung), chemische und physikalische Eigenschaften sowie Daten über Aufbau und Eigenschaften von Kern und Elektronenhülle. Abgerundet wird dieses Material durch Angaben über Vorkommen und biologische Bedeutung. Zu den „chemischen Eigenschaften“ eines Elements zählen Aussehen, Vorkommen, Reaktivität, Gebrauch, Ionenradien, Elektronegativitäten, effektive Kernladung, Standardreduktionspotentiale und Oxidationsstufen. Unter den physikalischen Eigenschaften sind unter anderem aufgeführt Schmelz- und Siedepunkt, thermodynamische Daten, thermische und elektrische Leitfähigkeit, Gitterstruktur(en), Röntgenbeugungsabsorptionskoeffizient. Unter den Kerneigenschaften finden sich Angaben über die Schlüsselisotope (inclusive künstlicher Nuclide) sowie NMR-relevante Daten. Ionisationsenergien und Atomspalten bilden den Abschluß unter „elektronische Eigenschaften“.

Bedingt durch die Konzeption des Werkes schleichen sich bei Elementen mit mehreren Modifikationen (z. B. B, S) Unschärfen ein. Die Zuverlässigkeit der Daten wurde durch Stichproben geprüft, Quellenmaterial für ausgiebige Nachforschungen ist reichlich angegeben.

Umfassende und zuverlässige Information auf einen Blick, das sind die Vorzüge dieses chemischen Miniaturlexikons. Während sich für den Chemiker die Frage stellt, ob nicht doch mehr Informationsbedürfnis, vor allem die marginal abgehandelten Stichpunkte Historisches, Vorkommen und biologische Bedeutung betreffend, besteht, dürften vor allem der Chemie nahestehende Disziplinen wichtige Hilfsdienste erfahren.

Joachim Wachter [NB 1015]

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Regensburg

The Technical Writer's Handbook. Von *Matt Young*. University Science Books, Mill Valley, CA, 1989. XI, 232 S., geb., \$ 25.00. – ISBN 0-935702-60-1

Autoren, die wissenschaftliche Manuskripte auf Englisch verfassen wollen, obwohl Englisch nicht ihre Muttersprache ist, greifen immer öfter zur Selbsthilfe, um ihre Kenntnisse der Grammatik aufzufrischen und ihren Stil zu verbessern. Entsprechende Handbücher gibt es in Hülle und Fülle. Leider erreichen sie oft genau das Gegenteil: Sie konfrontieren den gutwilligen Benutzer mit kaum überschaubaren schulmeisterlichen Geboten und Verboten und formulieren Regeln, die oft eher auf mathematischer Logik als auf menschlicher Sprache basieren. Gelinde gesagt, wirken solche Ratgeber entmutigend, weil sie dem Wissenschaftler die Freude am Schreiben nehmen. Das vorliegende Werk umschiffte diese Klippen. In der Einleitung schreibt *Matt Young*, daß er Genauigkeit beim Schreiben verlange, jedoch versuche, flexibel zu sein und dem tatsächlichen Sprachgebrauch zu seinem Recht zu verhelfen. Sein Ziel hat er weitgehend erreicht.

Das Buch wird zwar als Handbuch bezeichnet, ist aber hauptsächlich ein Wörterbuch des Sprachgebrauchs oder, gemäß dem Titel des zweiten Teils, „An ABC of Technical Writing“. Im ersten Teil, der nur vierzehn Seiten umfaßt, werden drei Regeln aufgestellt. Es gibt Wissenschaftler, die sehr gerne über ihre Arbeit reden, aber am Bleistift kauen oder vor sich hin starren, wenn sie ein Blatt Papier oder einen Bildschirm mit Wörtern füllen müssen. Ihnen wird geraten,