

gen zum Verständnis der einzelnen Kapitel meinen wir jedoch, daß das Buch für Studenten weniger geeignet ist. Für weitere Bände innerhalb dieser Buchreihe wäre eine deutlichere Abstimmung auf die beabsichtigte Zielgruppe wünschenswert.

Roland Boese, Waldemar A. Brett  
Institut für Anorganische Chemie  
der Universität-Gesamthochschule Essen

**The Organic Chemistry of Polycoordinated Iodine.** Von A. Varvoglis. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1992. XII, 414 S., geb. 196.00 DM. – ISBN 3-527-89538-8/1-56081-538-8

Iod ist das am leichtesten polarisierbare und größte, aber das am wenigsten elektronegative Element unter den weitverbreiteten Halogenen. Aufgrund dieser Eigenschaften kann es leicht mehrfach koordiniert sein, indem es Bindungen zu zwei bis fünf Liganden bildet und Oxidationsstufen von III, V oder VII annimmt. Die erste organische Verbindung mit mehrfach koordiniertem Iod, das stabile, kristalline  $\text{PhICl}_2$ , wurde 1886 von Willgerodt beschrieben, und heute, fast ein Jahrhundert später, erlebt die Chemie dieser Verbindungen eine Renaissance. Die vorliegende Monographie, verfaßt von einem der Hauptakteure und Experten auf diesem Gebiet, leistet dazu einen willkommenen Beitrag. Das Buch ist in acht Kapitel unterteilt, wobei ein ausführliches, aktuelles Literaturverzeichnis den Zugang zur Originalliteratur erschließt.

Das erste Kapitel befaßt sich mit allgemeinen Aspekten und diskutiert Nomenklatur, Strukturtypen, Bindung, Bau, Spektren sowie Stabilitäts- und Reaktivitätsmuster. Die überwiegende Zahl der organischen Verbindungen mit mehrfach koordiniertem Iod sind  $\lambda^3$ -Iodane und Iodoniumsalze aller Art: Die wichtigsten und am vielfältigsten eingesetzten sind  $\text{PhIO}$ ,  $\text{PhICl}_2$ ,  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PhI}(\text{OOCOCF}_3)_2$  und  $\text{PhI}(\text{OH})(\text{OTs})$  ( $\text{Ts} = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$ ) sowie Diaryliodoniumsalze  $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$ .

Im zweiten Kapitel werden Dichlor- und Difluoriodane behandelt. Zwar sind anorganische Verbindungen wie  $\text{IF}_3$ ,  $\text{IF}_5$ ,  $\text{IF}_7$  und  $\text{ICl}_3$  stabil und wohlbekannt, doch konzentriert sich dieses Kapitel auf organische Iod(III)-Verbindungen mit mindestens einem Kohlenstoffliganden, d. h. solche des Typs  $\text{RIX}_2$ . Beispielsweise sind  $\text{ArICl}_2$  und  $\text{ArIF}_2$  nützliche Reagentien für Chlorierungen bzw. Fluorierungen.

Im dritten Kapitel werden die Eigenschaften und die umfangreiche Chemie von Bis(acyloxy)iodarenen  $\text{ArI}(\text{O}_2\text{CR})_2$  und verwandten Verbindungen besprochen. Die große Mehrheit der Reaktionen dieser Verbindungen beinhalten Oxidationen, die analog den Umsetzungen mit  $\text{Pb}(\text{OAc})_4$  ablaufen. Dabei spielen die mit Blei verbundenen Begleiterscheinungen wie Toxizität und ökologische Bedenklichkeit keine Rolle.

Kapitel 4, Iodosylverbindungen, beschäftigt sich mit dem Reaktionsverhalten und den Eigenschaften von Derivaten des nicht isolierbaren  $\text{ArI}(\text{OH})_2$  wie  $\text{ArI}(\text{OR})_2$ ,  $\text{ArI}(\text{ONO}_2)_2$ ,  $\text{ArI}(\text{OSO}_2\text{R})_2$ ,  $\text{ArI}(\text{OH})(\text{OSO}_2\text{R})$  sowie dem amorphen Iodosylbenzol  $\text{PhIO}$ . Dieses ist ein häufig eingesetztes, sehr nützliches Oxidationsmittel sowohl in Gegenwart von Lewis-Säuren als auch in deren Abwesenheit. Dazu gehört auch der häufige Gebrauch von  $\text{PhIO}$  in Untersuchungen zur Arbeitsweise von Cytochrom P-450. Zu den neueren Beispielen zählen das oft verwendete „Koser-Reagens“  $\text{PhI}(\text{OH})(\text{OTs})$  und das „Zefirov-Reagens“  $(\text{PhI}^+\text{OI}^+\text{Ph})2\text{X}^-$  ( $\text{X} = \text{BF}_4$  oder  $\text{CF}_3\text{SO}_3$ ).

Das längste und ausführlichste Kapitel (5) ist Iodoniumsalzen gewidmet. Dazu gehören die klassischen Diaryliodoniumsalze  $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$  ebenso wie die neueren Mitglieder dieser Familie, die Alkynyl(aryl)iodoniumsalze  $(\text{RC}\equiv\text{C}^+\text{Ph})\text{X}^-$ . Die letzteren sind besonders nützlich als Syntheseäquivalente von  $\text{RC}\equiv\text{C}^+$ , also elektrophilen Acetylenen, womit gleichermaßen eine Umpolung der gebräuchlicheren und traditionellen Chemie von Acetylenen  $\text{RC}\equiv\text{C}^-$  erreicht wird. Alkynyl(phenyl)iodoniumsalze wurden mit Erfolg als Vorläufer bei der Synthese der neuartigen Alkynylester  $\text{RC}\equiv\text{COC}(\text{O})\text{Ar}$ ,  $\text{RC}\equiv\text{COP}(\text{O})(\text{OR}')_2$  und  $\text{RC}\equiv\text{COSO}_2\text{Ar}$  eingesetzt. Sie lassen sich auch als Alkynylierungsmittel für eine große Zahl von Nucleophilen verwenden, darunter auch nucleophile Organometallverbindungen. In ähnlicher Weise dienen Perfluoralkyl(aryl)iodoniumsalze  $(\text{R}_f\text{I}^+\text{Ph})\text{X}^-$  als effiziente Perfluoralkylierungsmittel und ermöglichen so die Einführung der  $\text{R}_f^-$ -Gruppe in eine Vielzahl organischer Verbindungen. Die letzten drei Kapitel behandeln zwitterionische Iodoniumverbindungen (Kap. 6) einschließlich der Iodoniumylide und verschiedener dipolarer Verbindungen; „Organoiodate“ (Kap. 7), Anionen des Typs  $\text{IL}_n^-$ , ( $n = 2, 4, 6$  und  $8$ ) wie  $\text{I}_3^-$ ,  $\text{ICl}_2^-$  sowie Verbindungen von fünfwertigem Iod (Kap. 8):  $\text{PhIO}_2$ ,  $\text{PhIOF}_2$ ,  $\text{PhIF}_4$ ,  $\text{PhI}(\text{O}_2\text{CR})_4$  und verwandte Verbindungen.

Was die Chemie von Verbindungen, die mehrfach koordiniertes Iod enthalten, so nützlich und attraktiv macht, ist, daß ihre Reaktivität der von  $\text{Pb}^{\text{IV}}$ -,  $\text{Te}^{\text{IV}}$ -,  $\text{Se}^{\text{IV}}$ -,  $\text{Hg}^{\text{IV}}$ - und  $\text{Hg}^{\text{IV}}$ -Verbindungen recht nahekommt, ohne daß damit die gleichen Probleme verbunden sind wie mit diesen meist toxischen Analoga von Schwermetallverbindungen. Darüber hinaus ähneln diese Iodverbindungen wie auch andere Verbindungen mit mehrfach koordinierten Hauptgruppenelementen in ihrem chemischen Verhalten in mancher Hinsicht Übergangsmetallkomplexen, und deshalb ist die Vielfalt an Reaktionen, die man von Übergangsmetallkomplexen her kennt, auch bei den zuerst genannten Verbindungsklassen möglich.

Dies ist eine Monographie von Meisterhand. Informationen über Struktur und Mechanismus halten sich die Waage mit Ausführungen über präparative Anwendungen. Der Text ist einfach zu lesen, gut illustriert und mit zahlreichen Literaturhinweisen versehen. Dieses Werk kann sowohl Experten auf dem Gebiet der Iodchemie als auch Einsteigern wärmstens empfohlen werden. Auch als Begleittext für Fortgeschrittenenkurse in mechanistischer und präparativer Organischer Chemie wäre es geeignet, doch dürfte sein Preis einer stärkeren Verbreitung entgegenstehen.

Peter J. Stang  
Department of Chemistry  
University of Utah  
Salt Lake City, UT (USA)

**Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry. The  $\text{S}_{\text{N}}2$  Mechanism.** Von S. S. Shaik, H. B. Schlegel und S. Wolfe. Wiley, New York, 1992. XV, 285 S., geb. 47.50 \$. – ISBN 0-471-84041-6

Die Verleihung des Chemie-Nobel-Preises an R. A. Marcus für seine Leistungen bei der Verknüpfung thermodynamischer und kinetischer Größen zur Beschreibung der „einfachsten“ chemischen Reaktion, der Übertragung eines Elektrons, hat sicher die Methoden zur theoretischen Behandlung chemischer Reaktionen neu in das Blickfeld gerückt. Im vorliegenden Buch wollen die Autoren  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen mit einem von ihnen entwickelten halbquantitativen