

Ketene, Kinetik und Sensoren

Ketenes. Von T. T. Tidwell. Wiley, Chichester, 1995. 665 S., geb. 70.00 £. – ISBN 0-471-57580-1

Nach der klassischen Monographie von Staudinger (1912) und den bekannten Überblicken von Patai (1964, 1980) sowie einer Übersicht im Houben-Weyl (1968, 1993) liegt jetzt eine neue aktualisierte Monographie über Ketene vor. Der erste Teil (51 Seiten) befaßt sich mit Struktur, Bindung und Thermochemie der Ketene, wobei Orbitalbetrachtungen und modernste ab-initio-Rechnungen, Energieberechnungen von Protonierungen und von Substituenteneffekten von Fulvenonen und Fulvenen sowie deren Stabilisierungsenergien, z.T. mit ausführlichen Tabellen, präsentiert werden.

Es folgt ein Kapitel über Strukturbestimmungen mit experimentellen sowie berechneten Bindungslängen und -winkeln mit weiteren Tabellen von HF/6-31 G* optimierten C-C-, C-O- und C-F-Bindungslängen und -winkeln. Im weiteren folgen spektroskopische und physikalische Eigenschaften der Ketene: ^{13}C -, ^1H -NMR-Daten einschließlich einiger aktueller ^{17}O -Verschiebungen, UV- und photoelektronenspektroskopische Daten sowie IR-Spektren. Hier werden insbesondere tabellierte Carbonylbanden im Vergleich zu den berechneten Schwingungsbanden aufgeführt. Das Kapitel wird abgeschlossen mit Übersichten über Dipolmomente, Massenspektrome-

trie und Gasphasen-Ionenchemie, unter Berücksichtigung modernster Ergebnisse.

Der zweite größere Abschnitt (47 Seiten) beschreibt die Synthese der Ketene, aufbauend auf den klassischen Syntheserouten. Neben den bekannten Zugängen (Thermolyse von Diketenen, Pyrolyse von Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden, aus Acylhalogeniden, Estern, α -Halogen-carbonsäurederivaten und aus Diazoketenen) sind aktuelle photochemische und thermolytische Synthesemethoden sowie Synthesen aus Alkenylcarben-Metallkomplexen beschrieben.

Im nächsten, zugleich dem stoffreichsten Kapitel (294 Seiten) sind alle Ketentypen ausführlich beschrieben. In zahlreichen Tabellen sind Darstellung, CAS-Nummer und Hauptpräferenzen aufgeführt. (C-substituierte Ketene: Aryl-, Alkyl-, Alkenyl-, Alkynyl-, Cyano-, Cyclopropyl-, Acyl-, Imidoyl-, Cumulenyl-Ketene; Fulvenone; N-, O- und Halogenketene; ferner Si-, Ge-, Sn-, P-, As-, S-, Metall-substituierte Ketene, Bisketene, Ketenyl-Radikale, -Anionen und -Kationen sowie Cumulenone). Dieses zentrale Kapitel trägt ganz wesentlich zum Wert dieses Werkes bei.

Das letzte Kapitel (211 Seiten) befaßt sich mit den Reaktionen der Ketene (Oxidation, Reduktion, photochemische und thermolytische Reaktionen, nucleophile und elektrophile Additionen an Ketene, Radikal-Reaktionen und Polymerisation der Ketene). Breiten Raum nehmen naturgemäß die Cycloadditionen der Ketene ein. Hier stehen die bereits von Staudinger gefundenen [2 + 2]-Cycloadditionen, ferner [3 + 2]- und [4 + 2]-Cycloadditionen, sowie intramolekulare Cycloadditionen, unter anderem an Carbonylgruppen, im Mittelpunkt. Die präparativen Verfahren werden von semiempirischen und ab-initio-Rechnungen, Betrachtungen der Übergangszustände und stereochemischen Studien begleitet. Ein eigenes Unterkapitel (5.4.1.3) ist dem Mechanismus der Ketene-Addition an Alkene gewidmet (unter anderem tabellierte Geschwindigkeitskonstanten der Cycloaddition, berechnete MP2/6-31 G*- und AM1-Übergangszustände). Cycloadditionen der Ketene an N=N-, N=O- und N=S=O-Gruppierungen runden das Kapitel ab.

1,3-Dipolare und [4 + 2]-Cycloadditionen führen zu zahlreichen interessanten und vielseitig einsetzbaren Heterocyclentypen. Intramolekulare Cycloadditionen sind neue und wertvolle Syntheseschritte mit steigendem Interesse, die bereits in drei aktuellen Reviews beschrieben sind und hier durch moderne Beispiele erweitert werden. Der Abschnitt über die nucleophile Addition wird durch theoretische Betrachtungen (berechnete Energieprofile, Hydratationskinetiken) ergänzt. Wittig-Reaktionen führen zu Allenen; Aza-Wittig-Reaktionen werden nur am Rande erwähnt und mehr Zitate wären wünschenswert.

Insgesamt ist diese Monographie vor allem wegen der eingearbeiteten theoretischen Konzepte und des zentralen, mit zahlreichen informativen Tabellen versehenen Kapitels über die Ketentypen sehr empfehlenswert. Die mehr als 2500 Literaturzitate sind sinnvoll und übersichtlich den einzelnen Unterkapiteln zugeordnet. Der Index ist etwas dürrig ausgefallen und hätte besser die noch sechs leeren Seiten am Ende des Buches ausgefüllt. Die von Pat Woodcock ausgeführten Formelzeichnungen sind großformatig und klar, aber nicht immer akkurat. Die Verwendung unterschiedlicher Formeltypen und Standards in einem Schema wirkt in einem Buch dieser Preisklasse etwas unbeholfen.

Diese Monographie ermöglicht durch ihren klaren, gut formulierten und übersichtlichen Aufbau einen raschen und qualifizierten Einstieg in die moderne Chemie und Theorie der Ketene und kann allen, in universitärer und industrieller Forschung Tätigen sehr empfohlen werden.

Heinrich Wamhoff
Institut für Organische Chemie
und Biochemie
der Universität Bonn

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an die Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.