

Nitrenes and Nitrenium Ions

Da mich reaktive Zwischenverbindungen schon lange und Nitrene in letzter Zeit sehr fasziniert haben, freute ich mich sehr über die Veröffentlichung dieses Bands der „Wiley Series“ über Nitrene und Nitreniumionen. Die letzte Monographie über Nitrene erschien, wie die Herausgeber in der Einführung bemerken, in den 1980er Jahren. Erst danach wurden theoretische Methoden zur genauen Beschreibung ihrer Elektronenstruktur eingeführt und Nitreniumionen zum Gegenstand von Forschungen. Seit den 1980er Jahren sind zwar einige Übersichtsartikel zu speziellen Themen erschienen, aber in diesem Buch sind verschiedene Themen zusammengefasst. Nitrene, die zu den reaktiven Zwischenverbindungen gezählt werden, werden hier unter physikalisch-organischen Aspekten betrachtet.

Hinsichtlich des Stoffs ist an diesem Buch nichts zu bemängeln, aber die fehlende Ordnung der Kapitel fordert den Leser doch sehr. In Kapitel 1 werden, so weit ganz geschickt, von Platz et al. Untersuchungen von Nitrenen und Nitreniumionen mithilfe zeitauflösender Spektroskopie beschrieben. Dies ist angebracht, denn diese Studien, mit Platz als unbestritten führendem Experten, haben den Weg für das Verständnis der Reaktivität und der Strukturen aromatischer Nitrene bereitet. Im Mittelpunkt stehen hauptsächlich neuere Untersuchungen mit schnellen zeitauflösenden Spektroskopietechniken, die ein detailliertes Bild von den Reaktionsmechanismen der Nitrene, einschließlich der angeregten elektronischen Zustände, liefern. Im von Hadad et al. verfassten Kapitel 2 folgt eine theoretische Beschreibung von Nitrenen und der Vorstufen im angeregten Zustand. Dieser Beitrag ist nützlich, um die in Kapitel 1 präsentierten Ergebnisse besser zu verstehen. Ab jetzt wechseln aber die Themen sprunghaft. In Kapitel 3 steht die Anwendung von Nitreniumionen für die Photoaffinitätsmarkierung im Mittelpunkt, während Falveys Beitrag über die elektronischen Eigenschaften von Nitreniumionen, der ein passender Einstieg in das Thema gewesen wäre, erst in Kapitel 6 erscheint. Weitere verstreute Kapitel über Nitrene beschäftigen sich mit Alkyl-, Acyl- sowie heteroaromatischen und fluorierten aromatischen Nitrenen. In Kapitel 9 beschreiben Grote und Sander die Isolierung von Nitrenoradikalen, d.h. aromatischen Radikalen mit Nitrengruppe, in Ma-

trizen. Die elektronischen Eigenschaften dieser (nominalen) Triradikalen basieren auf der Wechselwirkung zwischen der Nitrengruppe und dem aromatischen Radikal und sind von der chemischen Umgebung abhängig. Sogar als reaktive Intermediate sind sie ziemlich exotisch. Die Tatsache, dass sie bekannt sind, ist ein Beweis für die Leistungsfähigkeit moderner Untersuchungsmethoden. In einem weiteren Beitrag über Nitreniumionen werden Untersuchungen ihrer Reaktivität mithilfe von zeitauflösender Raman-Spektroskopie und Anwendungen in der Synthese beschrieben.

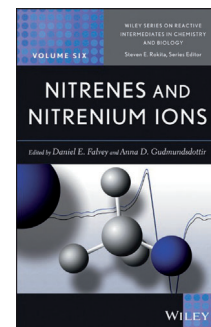
In Beitragssammlungen wie der vorliegenden ist es durchaus möglich, dass Themen fehlen, sei es, weil man den Umfang des Buchs begrenzen will, sei es, weil der Herausgeber bestimmte Gebiete bevorzugt. In diesem Band hätten durchaus noch einige Themen, besonders hinsichtlich Nitrenen, aufgegriffen werden können. So ist zwar ein Kapitel über Anwendungen von Nitreniumionen in der Synthese vorhanden, aber ein entsprechendes Kapitel über Nitrene fehlt leider. Obwohl über Nitrene in der organischen Synthese wenig bekannt ist, gibt es dennoch nützliche Anwendungen, z.B. in der Cadogan-Reaktion. Über Ersatzverbindungen für Nitrene wie metallorganische Imidokomplexe, die reagieren, wie man es eigentlich von Nitrenen erwartet, beispielsweise in der Aziridinierung von Alkenen, wird ebenfalls nicht berichtet. Die Informationen zu den behandelten Themen sind aber generell aktuell.

Das vorliegende Buch ist am besten als Sammlung moderner Übersichtsartikel über ausgewählte Themen zu beschreiben. In dieser Buchkategorie ist eine fehlende Ordnung der Themen ohne Bedeutung. Durch die Ausgewogenheit hinsichtlich aktueller Informationen und Grundwissen ist das Buch eine nützliche Quelle für das Verständnis der Strukturen und Reaktivität von Nitrenen und Nitreniumionen. Als Forscher auf dem Gebiet der physikalischen organischen Chemie betrachte ich das Buch als eine große Bereicherung meiner persönlichen Fachbibliothek. Für andere, die eher zufällig auf ein Nitren oder Nitreniumion treffen, beispielsweise im Zuge einer Anwendung, dürfte es ausreichen, wenn sie in einer gut sortierten Institutsbibliothek auf dieses Buch zugreifen können.

Paul Wenthold

Purdue University (USA)

DOI: 10.1002/ange.201309993



Nitrenes and Nitrenium Ions

Wiley Series on Reactive Intermediates in Chemistry and Biochemistry, Band 6.
Herausgegeben von Daniel E. Falvey und Anna D. Gudmundsdottir. John Wiley & Sons, Hoboken, 2013. 606 S., geb., 135,00 €. — ISBN 978-0470390597