



Tabelle 1. Photoinitierte Hydrosilylierung [Reaktion (a)] mit den Clustern 1-7 als Katalysatoren [a].

Cluster	$\lambda = 254 \text{ nm}$	$\lambda = 355 \text{ nm}$		
		$\phi$ [b]	8 : 9	$\phi$ [b]
1	0.048	[c]	0.016	[c]
2	0.1	[c]	0.01	[c]
3	0.037	[c]	0.014	[c]
4	—	—	0.03	[c]
5	0.028	[c]	0.034	[c]
6	0.45	0.68 : 1	0.17	0.5 : 1
7	0.21	[c]	0.03	1.0 : 1

[a] Umsetzung nach Entgasung in abgeschmolzenen Pyrex-Ampullen ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) oder in vakuumdichten Quarzgefäßen ( $\lambda = 254 \text{ nm}$ ) bei  $25^\circ\text{C}$ . Cluster-Konzentration: 0.01 mol/L; Acetophenon:Triethylsilanol:Cluster = 366:366:1. Kein zusätzliches Solvens. [b]  $\phi$  gibt an, wieviel mol Produkt(e) (bez. auf verbrauchtes Acetophenon) sich pro Photon bilden. [c] Es entstand nur 9.

Bestrahlung mit geringerer Energie führt zu Ligandenfeldübergängen unter Besetzung von Metall-Metall- $\sigma^*$ -Orbitalen und somit zur Spaltung von MM-Bindungen<sup>[3]</sup>. Die MM-Bindungen bilden sich jedoch schnell zurück, so daß die Bestrahlung mit sichtbarem Licht selten eine wirkungsvolle Katalyse initiiert. Bestrahlung mit kurzwelligem

Licht bewirkt eine stärkere Metall-Ligand-CT-Anregung<sup>[3]</sup>, die ihrerseits zu effektiverer Dissoziation der Liganden und somit zu höheren Quantenausbeuten der katalytischen Reaktion führt.

Durch HPLC<sup>[4a]</sup> ließ sich nachweisen, daß die Konzentrationen an 1-7 während der Reaktion nicht abnehmen (Fehlergrenze ca. 0.5%). Andere metallhaltige Komplexe waren weder durch HPLC noch durch DC zu entdecken<sup>[4b]</sup>. Durch Chromatographie an neutralem Silicagel konnten 1-7 nach der Photolyse zurückgewonnen werden (90-98%).

Die asymmetrische Hydrosilylierung mit (+)-6 wäre ein unwiderlegbarer Beweis für die Intaktheit des chiralen FeCoMoS-Tetraeders während der Reaktion. Nach 12 d unter den in Tabelle 1 aufgeführten Bedingungen ( $\lambda = 355 \text{ nm}$ ) isolierten wir 48% 9, 16% rac. 8 sowie rac. Cluster 6. Die Photoracemisierung von (+)-6 verläuft demnach bei  $\lambda = 355 \text{ nm}$  schneller als die Hydrosilylierung.

Wenn auch die asymmetrische Induktion mit (+)-6 nicht gelang, ist doch die Rückgewinnung der Cluster nach der Photolyse ein sehr starkes Argument dafür, daß die Cluster als katalytisch aktive Spezies fungieren. Da 1-7 stabile  $\mu_3$ -Brücken enthalten, können sie nicht leicht zu einkernigen Spezies dissoziieren<sup>[5]</sup>. Die vollständige Regeneration der ursprünglichen Cluster nach einer solchen Fragmentierung wäre auch nur schwer vorstellbar.

Eingegangen am 22. Oktober 1981 [Z 192]

- [1] a) R. C. Ryan, C. U. Pittman Jr., J. P. O'Connor, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1986; C. U. Pittman Jr., R. C. Ryan, *CHEMTECH* 1978, 170; b) C. U. Pittman Jr., G. M. Wilemon, W. D. Wilson, R. C. Ryan, *Angew. Chem.* 92 (1980) 494; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 478; c) R. M. Laine, *J. Mol. Catal.* 14 (1982) 137; R. M. Laine, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 333 (1980) 124; d) A. L. Robinson, *Science* 194 (1976) 1150.
- [2] F. Richter, H. Vahrenkamp, *Angew. Chem.* 90 (1978) 916; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 864; *ibid.* 92 (1980) 66 bzw. 19 (1980) 65; H. Beurich, H. Vahrenkamp, *ibid.* 93 (1981) 128 bzw. 20 (1981) 98; *ibid.* 90 (1978) 915 bzw. 17 (1978) 863; F. Richter, H. Beurich, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 166 (1979) C 5.
- [3] G. L. Geoffroy, M. S. Wrighton: *Organometallic Photochemistry*, Academic Press, New York 1979.
- [4] a) Partisil-10-ODS-Kolonne (Waters Associates, 5% C<sub>18</sub>), Acetonitril/H<sub>2</sub>O (0.1 mol/L NaHPO<sub>4</sub>), analytischer UV-Detektor (Altex, 254 nm); b) Silicagel (Eastman Chromatogram Sheets 13181), mit Hexan und Chloroform entwickelt.
- [5] 1-7 sind bei Bestrahlung in Gegenwart von H<sub>2</sub> oder Synthesegas stabil.

## NEUE BÜCHER

**Protective Groups in Organic Synthesis.** Von T. H. Green. John Wiley & Sons, Chichester 1981. XIII, 349 S., geb. £ 26.25.

Schutzgruppen dienen zur Blockierung (Desaktivierung und Differenzierung) von funktionellen Gruppen. Ihre Verwendung ist bei vielen Umsetzungen unverzichtbar, insbesondere bei speziellen Substanzklassen, z. B. Kohlenhydraten und Aminosäuren. Dennoch sollte man bei der Planung einer Synthese daran denken, daß die Benutzung von Schutzgruppen im allgemeinen zwei zusätzliche Reaktionsschritte erfordert. Für verschiedenartige Aufgaben ist eine Vielzahl von Schutzgruppen entwickelt worden, die sich in der Art der Einführung, der differenzierten Abspaltung, der Stabilität gegenüber speziellen Reagentien etc.

unterscheiden und die häufig nur für einen bestimmten Reaktionsschritt verwendet worden sind. So sind in neuerer Zeit auch Schutzgruppen herangezogen worden, die sich photochemisch oder elektrochemisch entfernen lassen. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß nach dem weit verbreiteten Werk von McOmie (1973) nun ein weiteres Buch über Schutzgruppen erschienen ist, in dem insbesondere die modernen Entwicklungen auf diesem Gebiet berücksichtigt worden sind.

Nach einer etwas kurzen Einführung über die Bedeutung von Schutzgruppen in der organisch-chemischen Synthese werden etwa 400 Schutzgruppen, gegliedert in sechs Kapitel, für die wesentlichen funktionellen Gruppen besprochen. Folgende Schutzgruppen sind im einzelnen auf-

geführt: Monohydroxy-Verbindungen: Substituierte Alkylether (42), Silylether (12), Ester (52); 1,2- und 1,3-Diole: Acetale und Orthoester (31); Phenole: Ether, Ester, Carbone, Carbamate, Sulfonate (32); Carbonyl-Verbindungen: Vollacetale, Thioacetale, Hemithioacetale, *O*-substituierte Cyanhydrine, substituierte Hydrazone, Imine, Oxazolidine, Imidazolidine, Thiazolidine (37). (Besprochen wird hier auch die Monoblockierung von Dicarbonyl-Verbindungen (7).) Carboxy-Verbindungen: Ester, Amide, Hydrazide (63), Thiole: Thioether (28), Thioester (9), Disulfide (2), Sulfenyl-Derivate (2); Amine: Carbamate, Amide, Imide, *N*-Alkyl-Verbindungen, Aminoacetales, Imine, Enamine, *N*-Metall-Verbindungen, *N*-Heteroatom-Derivate (91). Angaben über Schutzgruppen für olefinische Doppelbindungen fehlen.

Bei den einzelnen Schutzgruppen werden jeweils mit Literaturzitaten die Verfahren der Bildung und der Abspaltung besprochen sowie nach Möglichkeit spezielle Anmerkungen (Anwendungsbereich, Stabilität etc.) gemacht. Hinweise auf die Verfügbarkeit oder synthetische Zugänglichkeit der angewendeten Reagentien sind nicht enthalten.

Besonders wertvoll für den Benutzer wird das Buch durch Kapitel 8: „Reactivities, Reagents, and Reactivity Charts“, in dem die Stabilität vieler im Buch besprochener Schutzgruppen gegenüber 108 Prototyp-Reagentien aus 16 Reaktionsbereichen, z. B. Oxidation, Reduktion oder metallorganischen Umsetzungen, tabellarisch erfaßt ist. Man kann den Tabellen z. B. entnehmen, daß *tert*-Butyl(diphenyl)silylether bei pH 2-4 noch stabil sind, während die *tert*-Butyl(dimethyl)silylether bereits gespalten werden.

Das Buch ist systematisch aufgebaut; es verlangt allerdings aufgrund der Fülle von Informationen eine gewisse Einarbeitungszeit. So hätte es den Wert des Buches noch gesteigert, wenn für die einzelnen Funktionalitäten jeweils drei bis fünf einander ergänzende „Standard-Schutzgruppen“ herausgesucht worden wären, die sicher bei 80-90% der zu lösenden Probleme erfolgreich anwendbar sind. Hierzu hätte man dann experimentelle Vorschriften für Bildung und Abspaltung aufnehmen können. Wünschenswert wäre auch eine Besprechung der eleganten Methode der Blockierung und Aktivierung von Funktionalitäten gewesen, z. B. über *S*- oder *O*-Acetale.

Abschließend ist zu sagen, daß das Buch für den synthetisch arbeitenden Chemiker sowohl in der Industrie als auch an der Universität sehr nützlich ist; man kann erwarten, daß es eine weite Verbreitung finden wird.

*Lutz-F. Tietze* [NB 568]

**Structure and Bonding in Crystals. Band 1.** Herausgegeben von *M. O'Keeffe* und *A. Navrotsky*. Academic Press, New York 1981. XVIII, 327 S., geb. \$ 48.00.

Der erste von zwei Bänden, die aus einer Tagung über Festkörperprobleme hervorgegangen sind, umfaßt insgesamt dreizehn unabhängige Kapitel. Sie wurden von siebzehn Autoren verfaßt, die jeweils einen Aspekt des Leitthemas geschlossen darstellen.

Die stabile äußere Form des Buches ist ebenso positiv zu vermerken wie die zahlreichen Literaturzitate, die es dem interessierten Leser ermöglichen, sich in Hintergründe und Umfeld der in ihrer Ausführlichkeit sehr unterschiedlichen Beiträge einzuarbeiten. Fünf Kapitel beschäftigen sich mit aus der Pseudopotentialtheorie hervorgegangenen Ansätzen zur Beschreibung von Struktur und Bindung im Festkörper. Unter ihnen ragt aus der Sicht des experimentell arbeitenden Chemikers der besonders umfassende und verständliche Beitrag von *A. Zunger* hervor. Er demon-

striert anhand zahlreicher Beispiele Bedeutung und Nutzen der Orbitalradien (unter anderem zur Klassifizierung einer großen Anzahl von Kristallstrukturen) und veranschaulicht ihre Beziehungen zu klassischen Begriffen wie Elektronegativitäten, Tetraederradien usw. Die Formelsprache der elementaren, mit dem Taschenrechner in die „Praxis“ umsetzbaren quantitativen Theorie der chemischen Bindung wirkt dagegen mangels ausführlicher Beispiele etwas abstrakt und wenig verständlich. Hier muß das vom Autor *W. A. Harrison* zu diesem Thema verfaßte Buch als wichtigstes Literaturzitat angesehen werden. Die in weiteren Kapiteln diskutierten Ansätze, aus der Molekülchemie stammende und dort sehr erfolgreiche halbquantitative Methoden der MO-Theorie auf die Bindungsverhältnisse im Festkörper anzuwenden, werden sicher in Zukunft an Bedeutung gewinnen, auch wenn die „Puristen“ unter den Theoretikern sie nicht ganz ernst nehmen. Reminiszenzen an das klassische ionische Modell der chemischen Bindung im Festkörper und eine als Feierabendlektüre äußerst vergnüglich zu lesende historische Rückschau von *L. Pauling* runden den insgesamt positiven Eindruck des Buches ab, ohne daß es jedoch, wie im Vorwort unterschwellig suggeriert, mit *Paulings* „Die Natur der chemischen Bindung“ konkurrieren oder gar als dessen Nachfolger in die Literaturgeschichte eingehen könnte. Dies gilt weniger für den Inhalt des Buches als vielmehr für die Tatsache, daß es als Sammlung von dreizehn Einzelbeiträgen (plus weiteren dreizehn im zweiten Band) natürlich nicht die didaktisch geschlossene Form von *Paulings* Lehrbuch haben kann.

*Hans-Jörg Deiseroth* [NB 570]

### Neuerscheinungen

Die im folgenden angezeigten Bücher sind der Redaktion zugesandt worden. Nur für einen Teil dieser Werke können Rezensionen erscheinen, da die Seitenzahl, die für den Abdruck von Buchbesprechungen zur Verfügung steht, begrenzt ist. Alle aufgeführten Werke können über die Buchhandlung Chemie, Boschstraße 12, D-6940 Weinheim, bezogen werden.

**Farbstoffchemie. Ein Leitfaden.** Von *P. Rys* und *H. Zollinger*. 3., neu bearbeitete Auflage. Verlag Chemie, Weinheim 1982. XI, 200 S., geb. DM 58.00. – ISBN 3-527-25964-3

**Erbforschung heute.** Herausgegeben von *W. Klingmüller*. Verlag Chemie, Weinheim 1982. 171 S., geb. DM 38.00. – ISBN 3-527-25939-2

**Progress in Inorganic Chemistry. Vol. 29.** Herausgegeben von *S. J. Lippard*. John Wiley & Sons, Chichester 1982. V, 401 S., geb. £ 38.75. – ISBN 0-471-09370-X

**Charakterisierung von Kunststoffen mit physikalischen Methoden. Verfahren und praktische Anwendung.** Von *G. Kämpf*. Carl Hanser Verlag, München 1982. 331 S., geb. DM 78.00. – ISBN 3-446-13382-8

**Chronicles of Drug Discovery. Vol. 1.** Herausgegeben von *J. S. Bindra* und *D. Ledniger*. John Wiley & Sons, New York 1982. DXVI, 283 S., geb. £ 24.00. – ISBN 0-471-06516-1