

Organic Synthesis. Concepts, Methods, Starting Materials.

Von J. Fuhrhop und G. Penzlin. Verlag Chemie, Weinheim 1983. XI, 355 S., geb. DM 78.00.

Mit steigender Bedeutung der chemischen Synthese sind Probleme der Syntheseplanung und -ausführung in den Brennpunkt der Lehre gerückt. Die Zahl der neuerschienenen Bücher, die sich mit der Strategie und Technik des Synthesierens beschäftigen, spiegelt diese Entwicklung wider. Das vorliegende Buch will fortgeschrittenen Studenten und Forschungchemikern Wissen über Edukte und Zielmoleküle sowie Konzepte und Methoden zu deren Umwandlung vermitteln.

Im ersten Kapitel wird über den Aufbau von Kohlenstoffketten und Carbocyclen berichtet, wobei sich die Autoren auf das „Synthon-Konzept“ von Corey stützen und den „Umpolungsbegriff“ als nützliches heuristisches Prinzip einbeziehen. Wie in vielen Publikationen wird auch hier nicht streng zwischen „Synthon“ in der ursprünglichen Formulierung von Corey und den ihm entsprechenden Reagentien unterschieden. Naturgemäß kommt bei dieser Betrachtungsweise – Zerlegung der Zielverbindung in Synthons – einer der wichtigsten Aspekte der organischen Synthese, die Stereochemie, zu kurz.

Der sterische Verlauf von Reaktionen wird dann an Einzelbeispielen diskutiert. Einige CC-Verknüpfungsmethoden, z. B. die Wittig-Reaktion, werden gründlich mechanistisch erläutert, und aus dem Reaktionsmechanismus werden stereochemische Konsequenzen abgeleitet. Für die ebenso wichtige Aldolreaktion, die in ihren vielen neu entwickelten Varianten eindrucksvoll die Leistungsfähigkeit der organisch-chemischen Synthese demonstriert, wäre eine ebenso ausführliche Diskussion wünschenswert gewesen.

Ähnlich verhält es sich mit dem nächsten Kapitel, in dem die Umwandlung funktioneller Gruppen dargestellt wird. Hier fehlt z. B. die „Sharpless-Epoxydierung“ zum stereoselektiven Aufbau von Polyhydroxyverbindungen; neuere hochselektive Reduktionsreagentien oder mikrobiologische Reduktionen werden nicht berücksichtigt, und einige wichtige Schutzgruppen, obwohl ein spezielles Unterkapitel hierfür eingerichtet ist, bleiben unerwähnt.

Im dritten Abschnitt wird die Thematik des ersten erneut aufgegriffen und anhand des „Synthon-Konzeptes“ die „retrosynthetische“ Analyse einfacher organischer Verbindungen vorgenommen. Eine ausführliche Tabelle von käuflichen Feinchemikalien, die dem Kapitel vorangestellt ist, orientiert den Leser, bis zu welchem Punkt die Retrosynthese geführt werden muß.

Nahezu die Hälfte des gesamten Umfangs macht das vierte Kapitel aus, in dem die Synthese spezieller Verbindungsklassen vorgestellt wird. Anstatt die im dritten Kapitel begonnene retrosynthetische Diskussion auf der Ebene komplexer Moleküle fortzuführen, werden Synthesebeispiele in enormer Fülle aneinandergereiht und wiederum stereochemische Probleme nur oberflächlich berührt.

Im Kapitel über Steroide, dem Spielmaterial für die Entwicklung stereoselektiver Synthesewege, wird die Chance vertan, den Aufbau enantiomerenreiner Verbindungen, insbesondere durch Verwendung Asymmetrie induzierender Syntheseschritte, bewußt zu machen. Die Auswahl anderer Beispiele hätte das leicht ermöglicht. Anhand der Vitamin-B₁₂-Synthesen, die in einem Kapitel über Porphyrine, Chlorophyll a und Corrine angeschnitten werden, hätten die Autoren neben Methoden des Gerüstaufbaus auch Strategien zur Lösung stereochemischer Probleme

aufzeigen können. Gerade die Vitamin-B₁₂-Synthesen sind in dieser Hinsicht ein Lehrstück. Von den vielen Makrolid-Synthesen wird lediglich *ein* Weg zum Erythromycin erwähnt. Besonders an diesem Naturstoff hätte man konsequent die Anwendung unterschiedlicher Synthesestrategien demonstrieren können. Da Makrolide das Testfeld in der Entwicklung stereoselektiver Aldolreaktionen sind, bot sich an dieser Stelle die Möglichkeit, das im ersten Kapitel erwähnte Thema erneut, jetzt aber auf einer höheren Ebene, aufzugreifen.

Der Leser wird mit einer Überzahl an Beispielen konfrontiert, ohne daß Zusammenhänge offengelegt werden. Die Autoren wären gut beraten gewesen, an wenigen Beispielen unter Verwendung des „Synthon-Konzeptes“ in die Tiefe zu gehen und durch geschickte Auswahl der Synthesen den ebenso wichtigen stereochemischen Aspekt stärker mit ins Spiel zu bringen.

Franz-Peter Montforts [NB 621]

Institut für Organische Chemie
der Universität Frankfurt am Main

Reactive Intermediates. Band 3. Herausgegeben von R. A. Abramovitch. Plenum Press, New York 1983. XIV, 630 S., geb. \$ 59.50.

In kurzer Folge erschien nun bereits der dritte Band dieser nicht begrenzten Reihe (Band 1: 1980; Band 2: 1982)^[*]. Die präsentierten Beiträge sollen dem interessierten Leser vertiefte Übersichten über den gegenwärtigen Stand relativ neuer Gebiete der Chemie reaktiver Zwischenstufen vermitteln. Ein insgesamt interdisziplinärer Charakter des Werkes – nicht notwendigerweise der einzelnen Kapitel – wird dadurch angestrebt, daß Themen aus weit gestreuten Bereichen, neben anorganischer und organischer Chemie auch aus der atmosphärischen, biologischen und industriellen Chemie, angesprochen werden sollen. Damit hat diese Reihe eine etwas andere Zielsetzung als eine Reihe gleichen Titels (Herausgeber M. Jones, Jr. und R. A. Moss, zur Zeit zwei Bände), die sich mehr dem aktuellen Kenntnisstand der konventionellen Zwischenstufen der organischen Chemie (Carbanionen, Carbokationen, Kohlenstoffradikale, Carbene und Nitrene) widmet.

Die sieben Kapitel des vorliegenden Bandes werden mit einem Beitrag über die Chemie von Selen- und Telluratomen eröffnet (J. R. Marquart, R. L. Belford, L. C. Graciano, 60 S.). Neben der Erzeugung auch in selektiv angeregten elektronischen Zuständen werden Reaktionen dieser Atome wie Rekombination, Abstraktion, Einschiebung in C–H- und Si–H-Bindungen sowie Addition an CC-Mehrfachbindungen behandelt. Eine Fülle energetischer und kinetischer Daten ist tabellarisch zusammengestellt. Die potentielle Bedeutung dieser dem Nicht-Spezialisten zunächst mehr exotisch anmutenden Spezies nicht nur bei Zwischenprodukten und bei der Energiespeicherung (Laser) wird betont; auf Wechselbeziehungen zur Chemie der niederen Chalkogene wird vielfach vergleichend hingewiesen.

Ein früher vorwiegend nur theoretisches Interesse beanspruchender Reaktionstyp, die homolytische aromatische Substitution durch Alkyradikale, ist Gegenstand des zweiten Kapitels (M. Tiecco, L. Testaferrri, 61 S.). In den letzten

[*] Vgl. Angew. Chem. 95 (1983) 429.

Jahren wurden hier erhebliche Fortschritte im Verständnis polarer Effekte bei homolytischen Reaktionen erreicht. Dieser Reaktionstyp bildet die Grundlage eines auch präparativ interessanten Verfahrens, insbesondere zur Synthese speziell substituierter Heteroarene. In den folgenden Abschnitten berichten *J. W. Wilt* über Radikalreaktionen von Silanen (85 S.) und *W. G. Bentrude* über Phosphoranyl-Radikale (99 S.). Neben der Erzeugung der Radikale werden ihre physikalischen Charakteristika, das Isomerisierungsverhalten, Reaktionen und Synthesepotential ausführlich behandelt.

Im fünften Beitrag präsentiert *G. Szeimies* die beträchtlichen Entwicklungen in der zweiten Hälfte der siebziger Jahre auf dem Gebiet gespannter Olefine mit Brückenkopfdoppelbindung (67 S.). Verbrückte Annulene und Verbindungen mit Heterodoppelbindung werden bewußt nicht behandelt. Im Vordergrund stehen vielmehr Synthesen und Nachweisreaktionen der individuellen Verbindungen dieser in drei Typen gegliederten reaktiven Stoffklasse. Zu verallgemeinernde Antworten auf die so interessanten Fragen nach der Struktur der gespannten CC-Doppelbindung stehen auf einer nur schmalen Basis experimenteller Struktur- und Energiedaten. – Reaktivität und Anwendungen von Alkoxy-Radikalen in der Synthese werden von *P. Brun* und *B. Waegell* behandelt (59 S.). Nach Beschreibung der Zugänge zu diesen kurzlebigen Zwischenstufen wird besonderes Gewicht auf den vielfältigen Nutzen ihrer intra- und intermolekularen Reaktionen gelegt.

Das umfangreiche letzte Kapitel ist Vinylkationen gewidmet (*Z. Rappoport*, 188 S.). Im Gegensatz zu früheren Zusammenfassungen und auch einer 1979 unter Mitwirkung dieses Autors erschienenen Monographie, in denen Vinylkationen vor allem nach der Erzeugungsmethode oder der Natur der aktivierenden Gruppe in den Vorläufern diskutiert wurden, wird hier der begrüßenswerte Versuch unternommen, Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen Ionen aus unterschiedlichen strukturellen Familien herauszustellen und das Gebiet vereinheitlichend zu betrachten. – Den Abschluß bildet ein in Umfang und Detail ansprechendes Register (13 S.). Ein Hinweis auf die in den vorausgehenden Bänden behandelten reaktiven Zwischenstufen wäre jedoch wünschenswert gewesen.

Alle Kapitel sind wiederum von Experten verfaßt, klar geschrieben und so ausbalanciert, daß es auch dem Neuling auf einem der Gebiete möglich ist, jüngsten Entwicklungen gut zu folgen. Die relevante Literatur ist durchweg bis 1980/81 erfaßt. Über 1500 Originalzitate belegen unter anderem die vertiefte Behandlung des Stoffes. Wenn auch der Preis des Bandes den individuellen Interessenten zögern lassen könnte, so sollte diese Sammlung umfassender Übersichten jedoch nicht in einer Fachbibliothek fehlen. Der Absicht, dem Leser die Bedeutung reaktiver Zwischenstufen auch außerhalb des eigenen Interessenbereiches zu vermitteln, wird durch den Herausgeber voll Rechnung getragen, kommen doch Zwischenstufen mit reaktivem Zentrum an so unterschiedlichen Elementen wie C, Si, P, O, Se und Te zum Zuge.

Dieter Hasselmann [NB 609]
Abteilung für Chemie der
Universität Bochum

Dynamic NMR Spectroscopy. Von *J. Sandström*. Academic Press, London 1982. X, 226 S., geb. \$ 39.50.

Das Buch ist weder eine Neufassung noch Ersatz für das von *Jackman* und *Cotton* 1975 herausgegebene Standardwerk mit gleichem Titel. Wer eine Übersicht über die wich-

tigsten neueren DNMR-Arbeiten erwartet, wird enttäuscht sein. Zwar werden fast alle Techniken erläutert (mit Ausnahme von 2D-Experimenten), und typische Anwendungsbereiche werden anhand von Beispielen vorgestellt (es fehlen Ligandenpermutationen von Übergangsmetallkomplexen), doch soll das Buch kein Literaturkompendium sein, sondern als Anleitung, Anregung und Nachschlagewerk für die Planung und Durchführung eigener Experimente dienen.

Drei Kapitel behandeln theoretische Grundlagen: die für den Austausch modifizierten Bloch-Gleichungen, die Anwendung des Dichtematrixformalismus auf gekoppelte Spin-Systeme und die Theorie von $T_{1\gamma}$, $T_{1\rho}$ - und Sättigungsübertragungsexperimenten. Das Dichtematrixkapitel setzt Kenntnisse der quantenmechanischen Beschreibung von NMR-Spektren und der linearen Algebra voraus. Ein Großteil der interessierten Chemiker wird vermutlich diesen Abschnitt überlesen und die zur Zeit erhältlichen Computerprogramme als „black box“ verwenden.

Die folgenden drei Kapitel führen in die Praxis der Spektrenaufnahme und -auswertung ein. So werden unter anderem Probenherstellung, Lösungsmittelwahl, Temperaturmessung, Linienformauswertung durch Näherungsformeln und „total lineshape simulation“ sowie statistische und systematische Fehler der Aktivierungsparameter ausführlich und kompetent beschrieben. Zusammen mit den nächsten beiden Kapiteln, die spezielle Techniken (Anwendung von Lanthanoiden-Verschiebungsreagentien, ^{13}C -DNMR, DNMR in der Gasphase etc.) und ausgearbeitete Beispiele enthalten, beeindruckt vor allem dieser zentrale Teil des Buches. Viele Informationen, die in Einzelpublikationen verstreut sind, werden hier zusammengefaßt. Auch Leser, die bereits Erfahrung mit der DNMR-Spektroskopie haben, finden hier immer wieder nützliche Hinweise.

Am Ende des Buches ist eine Einführung in Rechenmethoden zur Bestimmung von Aktivierungsschranken beigegeben. Neben einem kurzen Abriß quantenmechanischer Rechnungen werden Kraftfeldberechnungen für die Pseudorotation in Ringsystemen und für die Rotation in Triarylmethylverbindungen vorgestellt.

Der „Sandström“ ist ein Buch, das auf dem Tisch eines jeden liegen sollte, der Dynamische NMR-Spektroskopie betreiben will. Wäre eine derartige Zusammenfassung bereits in der Anfangszeit der breiten Anwendung der DNMR-Spektroskopie erhältlich gewesen – ein Großteil der fehlerhaften Aktivierungsenthalpien und -entropien, die der DNMR-Spektroskopie den Ruf der Ungenauigkeit eingetragen haben, wäre nicht publiziert worden.

Martin Feigel [NB 618]
Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg

Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln. Herausgegeben von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). Verlag Chemie, Weinheim 1983. 288 S., Paperback, DM 70.00.

Der mit einem Vorwort von *H.-J. Hapke* (Vorsitzender der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln der DFG) versehene Forschungsbericht umfaßt 30 Originalbeiträge aus zwei Kolloquien dieser Kommission am 28. und 29. November 1979 sowie am 6. März 1980.

Der Titel des vorliegenden Berichtes erscheint sehr speziell, denn der Band enthält nicht nur eine Übersicht über das Vorkommen von Hexachlorcyclohexan im Nahrungs-