

kelverteilungen im Labor- und Schwerpunktsystem bei komplexen und direkten Reaktionen, „Opacity“- (Reaktionswahrscheinlichkeit als Funktion des Stoßparameters) und „Anregungsfunktionen“ (Reaktionsquerschnitt als Funktion der Stoßenergie), Orientierungseffekte, Einfluß von Schwingungs-, Rotations- und Translationsanregung auf die Reaktionsgeschwindigkeit und nichtadiabatische (über verschiedene elektronische Potentialflächen ablaufende) Reaktionen. Der Text schließt mit einem Abschnitt über das Spezialgebiet des Autors, die informationstheoretische Analyse der chemischen Dynamik, und einem Ausblick auf vielversprechende neue Gebiete wie Spektroskopie von Übergangszuständen und Laseranalyse katalytischer Effekte.

Eine solch enorme Stofffülle kann auf 360 Seiten nur in Ansätzen diskutiert werden. Ausnahmen, z. B. eine interessante und detaillierte Rechnung zur Bestimmung des Anregungsgrades von Teilchen in Molekularstrahlen bei Laseranregung, bestätigen hier nur die Regel. Für die von der Flut von Spezialaufsätzen auf diesem Gebiet eher verwirrten Studenten dürfte *Bernsteins* Buch ein nützlicher und (vom Preis abgesehen) willkommener Leitfaden sein.

Karl Kleinermanns [NB 652]  
Physikalisch-chemisches Institut  
der Universität Heidelberg

**Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry.** Von *P. Deslongchamps*. Pergamon Press, Oxford 1983. XI, 375 S., Paperback, £ 15.25.

Das vorliegende Buch ist der erste Band der von *J. E. Baldwin* herausgegebenen Reihe „Organic Chemistry Series“. Es ist zu begrüßen, daß ein Autor, der selbst wichtige Beiträge auf diesem Gebiet geleistet hat, einen Überblick über stereoelektronische Effekte gibt, deren Bedeutung in den letzten Jahren zunehmend erkannt worden ist.

Nach einer etwas kurzen Einleitung – es fehlt ein allgemeiner historischer Abriss – werden im zweiten Kapitel ausführlich die Konformationen, Bildung und Hydrolyse von *O*-, *N*- und *S*-Acetalen besprochen. Dabei zieht der Autor – wie auch der Rezensent – die Erklärung der aus der Zuckerchemie stammenden Begriffe des anomeren und des *exo*-anomeren Effektes als stabilisierende Delokalisierung von nichtbindenden Elektronenpaaren in  $\sigma^*$ -Orbitale der alternativen Deutung als destabilisierende Wechselwirkung nichtbindender Elektronenpaare („rabbit ear effect“) vor. Die Oxidation der C–H-Bindung von Acetalen bildet den Übergang zu den beiden Hauptkapiteln, in denen Konformationen, Bildung und Hydrolyse von Estern, Amiden und ähnlichen Verbindungen behandelt werden. Geschichte stellt der Autor seine Theorie über Bildung und Zerfall tetraedrischer Orthoesterstrukturen dar und kommentiert die Ergebnisse seiner und anderer Gruppen seit dem berühmten Tetrahedron-Report (1975).

Die nächsten drei Kapitel sind stereoelektronischen Effekten bei Reaktionen an gesättigten sowie  $sp^2$ - und  $sp$ -ungesättigten Systemen gewidmet. Unter den besprochenen Reaktionen finden sich die  $S_N2$ - und die  $S_N2'$ -Reaktion, die Umlagerung von sekundären und tertiären Alkoholen mit vicinaler Abgangsgruppe, die Wagner-Meerwein-Umlagerung, die nucleophile Addition an Carbonyl- und Iminiumverbindungen sowie an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Ketone, die Reduktion  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Carbonylverbindungen, die E2- und die E1cB-Reaktion, die Grob-Fragmentierung, die Addition von Elektrophilen an Enolate und die Addition von Nucleophilen an Dreifachbindungen. Im Kapitel „Potpourri“ kommen noch weitere Umsetzungen zur

Sprache, so unter anderem die Reaktion von Orthoestern mit Grignard-Reagentien, die intramolekulare Aldolreaktion, die Ringöffnung von  $\beta$ -Lactamen und die dipolare Cycloaddition an Glycosylnitrone. Ebenso ist eine neue Synthese von Erythronolid A aus der Arbeitsgruppe des Autors enthalten. Unter Ausnutzung stereoelektronischer Effekte wird dabei ein intermediäres 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan hergestellt. Das letzte Kapitel zeigt schließlich solche Effekte bei enzymatischen Reaktionen auf. Das Buch wird ergänzt durch ausführliche Autoren- und Sachverzeichnisse.

Die vorliegende Monographie zeichnet sich durch eine klare Gliederung, eine präzise Sprache und sauber entworfene Formelschemata aus. Der Autor hat es verstanden, aus der umfangreichen Literatur die essentiellen stereoelektronischen Aspekte herauszuschälen und sie geschickt zu kommentieren. Ebenso klar präsentiert er die Arbeiten seiner Gruppe und entwickelt daraus sachlich und leicht verständlich seine Theorie. Die Fülle der besprochenen Reaktionen mit den zahlreichen Literaturhinweisen am Ende jedes Kapitels (zusammen mehr als 700 Zitate) machen dieses Buch zum wichtigen Nachschlagewerk für jeden an Organischer Chemie interessierten Chemiker oder Studenten.

Bruno Bernet [NB 634]  
Organisch-chemisches Institut  
der Universität Zürich

**Das Nitrosamin-Problem.** Herausgegeben von *R. Preussmann*. Eine Publikation der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Verlag Chemie, Weinheim 1983. XI, 326 S., Paperback DM 75.00.

Im vorliegenden Buch sind die ausführlichen Abschlußberichte von 30 Wissenschaftlern des DFG-Schwerpunktprogramms „Analytik und Entstehung von *N*-Nitroso-Verbindungen“ wiedergegeben. Entsprechend der Bedeutung der Nitrosamine als mögliche Krebsauslöser wurden für ihre Erforschung im Verlauf der letzten zehn Jahre etwa fünf Millionen DM bereitgestellt. Dieser intensiven Förderung verdanken wir geeignete Maßnahmen, mit denen ihre Bildung verringert und somit auch die Beeinträchtigung unseres Organismus mit diesen Substanzen gemildert werden kann.

Die Einzelberichte wurden in zehn Kapiteln zusammengestellt, wobei ein Übersichtsreferat eines Sachkenners jedes Kapitel einleitet. Dieses Konzept gewährleistet, daß dem Leser sowohl eine umfassende allgemeine Darstellung der Problematik als auch eine Vertiefung in speziellen Fragen vermittelt werden kann.

Im Einführungsreferat würdigt *K. Heyns* die Geschichte des „Nitrosamin-Problems“ und gibt einen Überblick zum heutigen Stand der Forschung. Die Bestimmung der sehr niedrigen Gehalte dieser cancerogenen Substanzen in Nahrungsmitteln wurde, wie *G. Eisenbrand* berichtet, erst durch die Ausarbeitung einer hochempfindlichen und spezifischen Methode ermöglicht. Cancerogene Nitrosamine konnten, wie aus dem Referat von *B. Spiegelhalder* zu entnehmen ist, nicht nur in Lebensmitteln, sondern auch in Bedarfsgegenständen, Arzneimitteln, Tabak und Tabakrauch sowie in der Luft von Betrieben nachgewiesen werden.

Die ersten routinemäßigen Befunde der Lebensmittelüberwachung teilen *R. Frommberger* und *H. Allmann* für die Bundesrepublik Deutschland sowie *G. Ellen* und *P. L. Schuller* für die Niederlande mit.

Eine Lösung des „Nitrosamin-Problems“ ist nur bei Vorliegen umfassender Erkenntnisse zur Chemie und Bil-

dung dieser Verbindungen möglich. Diese Fragen behandeln 13 Autoren in zwei umfangreichen Kapiteln (ca. 150 Seiten).

Wie aus den Übersichtsreferaten von *G. Eisenbrand* sowie *R. Loepky* zu entnehmen ist, konnte die Belastung unseres Organismus mit Nitrosaminen durch Präventionsmaßnahmen deutlich reduziert werden. Wegen des verbreiteten Vorkommens von Aminen und Nitrit – also der Vorstufen der Nitrosamine – in unserer Umgebung läßt sich allerdings eine Bildung und somit die Aufnahme kleiner Mengen dieser cancerogenen Substanzen nicht verhindern. Daher verdienen die Ausführungen von *R. Preussmann* zur biologischen Wirkung von *N*-Nitroso-Verbindungen besondere Aufmerksamkeit.

Laszlo Tóth [NB 633]

Institut für Lebensmittelchemie  
der Universität Frankfurt am Main

**Isotopeneffekte bei chemischen Reaktionen.** Von *Alfred V. Willi*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1983. X, 180 S., geb. DM 80.00.

Nachdem bereits mehrere ausführliche Bücher zu diesem Thema vorlagen, war es Absicht des Autors, mit einer kürzeren Fassung eine Lücke insbesondere in der deutschsprachigen chemischen Fachliteratur zu schließen.

So findet der Leser nach dem 1. Kapitel „Theorie der Isotopeneffekte bei chemischen Reaktionen“ (S. 5–29) im 2. Kapitel „Isotopeneffekte bei chemischen Gleichgewichten“ (S. 32–61) behandelt. Im dritten Kapitel wird das Thema „Kinetischer Isotopeneffekt und Mechanismus“ (S. 62–135) dargestellt, während das abschließende 4. Kapitel mit „Kinetischer Isotopeneffekt und Übergangszustand“ (S. 139–159) überschrieben ist. 443 Literaturstellen und ein fast zu kurzes Sachverzeichnis (5 1/2 Seiten) ergänzen den Text.

Wer sich zum ersten Mal mit Isotopeneffekten beschäftigt, findet auf wenigen Seiten fast alles Wesentliche erwähnt und raschen Zugang zur Originalliteratur. Die Einschränkung bezieht sich auf das Fehlen einer ausführlichen Besprechung der Isotopen-Störungsmethode, eines Kernresonanzverfahrens von *M. Saunders* et al. (*J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2558; 105 (1983) 3571, dort Hinweise auf weitere Literatur), mit dem vor allem entschieden werden kann, ob schnell äquilibrierende Moleküle (Ionen) oder ein symmetrisches delokalisiertes Molekül (Ion) vorliegt.

Gernot Boche [NB 629]

Fachbereich Chemie der  
Universität Marburg

**Modern Synthetic Methods 1983. Vol. 3: Transition Metals in Organic Synthesis.** Herausgegeben von *R. Scheffold*. Salle + Sauerländer, Frankfurt (für Bundesrepublik Deutschland, Österreich, Schweiz); Wiley, Chichester (übrige Länder) 1983. 440 S., Paperback, DM 48.00.

Die Seminare über moderne synthetische Methoden in Interlaken haben das Ziel, einen leichten Zugang zu wichtigen und sich schnell entwickelnden Gebieten der organisch-chemischen Synthese zu schaffen. Das Seminar des Jahres 1983 war dem explosionsartig wachsenden Beitrag der Übergangsmetallchemie zur organischen Synthese gewidmet. Das vorliegende Buch enthält die Materialien der bemerkenswert erfolgreichen Konferenz.

Das Werk besteht aus fünf Kapiteln. Der einführende Beitrag von *J. K. Stille* (60 Seiten, 115 Zitate) behandelt allgemeine Prinzipien der Übergangsmetall-Chemie. Er umfaßt Grundlagen von Struktur und Bindung in Organometall-Verbindungen sowie wesentliche Reaktionen wie

oxidative Addition, reduktive Eliminierung, Insertion, nucleophile Addition an koordinierte Liganden und Um-metallierung unter Betonung der Mechanismen. Der letzte Abschnitt beschreibt einige repräsentative Prozesse der Homogen-Katalyse, die durch Kombination dieser einfachen Reaktionen verständlich werden, beispielsweise den Wacker-Prozeß, die Monsanto-Essigsäuresynthese, Übergangsmetall-katalysierte CC-Kupplungsreaktionen, Rhodium-katalysierte Olefinhydrierung sowie Decarbonylierung und Hydroformylierung, die durch Rhodiumkomplexe gefördert werden, Oxoreaktionen und Nickel-katalysierte Olefinhydrocyanierung.

Das zweite Kapitel von *L. S. Hegedus* beschäftigt sich mit Übergangsmetallen der 8. Gruppe in der organischen Synthese (78 Seiten, 127 Zitate). Es handelt sich um eine ausgezeichnete Sammlung der klassischen Arbeiten auf diesem Gebiet, die hauptsächlich in die stöchiometrische Anwendung von Nickel-, Eisen- und Palladiumkomplexen einführt. Dieses Kapitel ist nach den Strukturen der Metallkomplexe in Reaktionen von Carbonylmetall-Verbindungen, Alkylkomplexen, Olefinkomplexen und  $\pi$ -Allylkomplexen eingeteilt. Der Nutzen für die Naturstoffsynthese wird hier besonders betont.

Die folgenden drei Kapitel behandeln Elemente und Metallkomplexe mit zunehmender Bedeutung für die Synthese. *J. F. Normant* et al. berichten über Fortschritte bei der Anwendung von Organokupfer- und Organomangan-Reagentien. In Teil 1 dieses Kapitels (33 Seiten, 63 Zitate) behandeln die Autoren hauptsächlich ihre stereospezifischen Synthesen konjugierter Diene und Alkene mit Organokupfer-Verbindungen. Teil 2 (44 Seiten, 216 Zitate) befaßt sich mit Organomangan-Verbindungen. Nach der Herstellung von Organomangan-Reagentien und ihrer Reaktion mit Carbonylgruppen und weiteren C=X-Funktionen wird die Anwendung zur Ketonsynthese besprochen. Es folgt eine Zusammenfassung mit praktischen Anleitungen von *D. Seebach*, *B. Weidmann* und *L. Widler* (137 Seiten, 218 Zitate) über Titan- und Zirkoniumderivate in der organischen Synthese. Diese Elemente der 4. Gruppe spielen als Katalysatorkomponenten in zahlreichen industriellen Prozessen wie Ziegler-Natta-Polymerisation, Metathesen und Stickstoff-Fixierung eine wichtige Rolle; allerdings beschränkt sich der Artikel auf die nichtkatalytische Anwendung dieser Metallderivate. Die systematische Beschreibung ist eindrucksvoll. Im Laboratorium fallen diese Komplexe eher durch ihre Selektivität als durch eine neuartige Reaktivität auf. Die Autoren befassen sich mit Verfügbarkeit und Herstellung der Reagentien und Ausgangsmaterialien, mit CC-Verknüpfungsreaktionen sowie mit Funktionalisierungen und der Transformation funktioneller Gruppen. Anwendungsmöglichkeiten bei zahlreichen enantioselektiven und diastereoselektiven Reaktionen werden ebenfalls erläutert. Das letzte Kapitel ist den besonders bemerkenswerten Arbeiten von *R. Scheffold*, *G. Rytz* und *L. Walder* über Vitamin B<sub>12</sub> und verwandte Cobaltkomplexe als Katalysatoren in der organischen Synthese gewidmet (86 Seiten, 285 Zitate). Der Beitrag zeigt, daß Cobaltkomplexe einschließlich Vitamin B<sub>12</sub> sich zunehmend als Reagentien oder Katalysatoren bei Synthesen bewähren, wenn sie auch bisher nur selten angewendet wurden. Nach einer kurzen Einführung behandeln die Autoren Cobaltkomplexe mit außergewöhnlichen Strukturen sowie deren Herstellung, Eigenschaften, Reaktionen und Verwendung in der organischen Synthese. Die faszinierende Beschreibung der Vitamin-B<sub>12</sub>-verwandten Chemie bietet dem Leser eine angenehme Lektüre.

Jeder Artikel endet mit zahlreichen Literaturzitaten, je nach Kapitel bis 1981 oder 1982. Dieses Buch zeichnet sich