

günstig erweisen. Nach der Koordinierung des Lithiums durch die Sauerstoffatome in **4b** und anschließender LiBr-Abspaltung kann das erzeugte Carben(oid) **5** in die tertiäre C–H-Bindung einschieben.

Im Rohgemisch der Umsetzung von **4a** läßt sich IR- und ¹H-NMR-spektroskopisch kein Allen nachweisen. Die zwei Sauerstoffatome in **5** scheinen also bei –75°C auch eine konkurrierende Cyclopropylen-Allen-Umlagerung zu verhindern^[9b,11]. Dagegen wird bei der Reaktion von **4a** bei Raumtemperatur neben **6** ein Allen gebildet. **4c** und **4d** dürften durch Protonierung bzw. Methylierung von **4b** entstanden sein^[7]. Die Hydrierung^[12] von **6** (10% Pd auf Aktivkohle, CH₃OH, 5 bar H₂, 25°C) liefert 3- und 4-Methyl-1,6-dioxaspiro[4.5]decan **7** bzw. **8** (1.5:1) und den Naturstoff **1**^[5,13] in 80% Gesamtausbeute (**7** + **8**: **1** = 1.75:1).

Eingegangen am 24. September,
in veränderter Fassung am 28. Dezember 1984 [Z 1007]

- [1] U. H. Brinker, M. Boxberger, *Angew. Chem.* 96 (1984) 971; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 974.
- [2] J. M. Brand, J. C. Young, R. M. Silverstein, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* 37 (1979) 1.
- [3] Neuere Synthesewege zu 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan-Strukturen: a) P. Kocienski, C. L. Yeates, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3905; b) M. T. Crimmins, D. M. Bankaitis, *ibid.* 24 (1983) 4551; c) S. L. Schreiber, T. J. Sommer, *ibid.* 24 (1983) 4781; d) H. Redlich, B. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 412; e) R. E. Ireland, J. P. Daub, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1303; f) S. J. Danishefsky, W. H. Pearson, *ibid.* 48 (1983) 3865; g) S. Hanessian, A. Ugolini, M. Therien, *ibid.* 48 (1983) 4427; h) R. Isaksson, T. Liljefors, P. Reinholdson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 137; i) P. Kocienski, C. L. Yeates, *ibid.* 1984, 151; j) P. Kocienski, S. D. A. Street, *ibid.* 1984, 571; k) J. Godoy, S. V. Ley, B. Lygo, *ibid.* 1984, 1381.
- [4] R. Baker, R. Herbert, P. E. House, O. T. Jones, W. Francke, W. Reith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 52.
- [5] G. F. Woods, D. N. Kramer, *J. Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2246.
- [6] Die Strukturen der neuen Verbindungen sind durch IR-, MS- und ¹H-NMR-Spektren gesichert; **6**: ¹³C-NMR (100.6 MHz, CDCl₃): δ = 6.3 (t,

C-4), 14.6 (d, C-5), 20.3 (t, C-10), 25.4 (t, C-9), 25.5 (d, C-3), 31.0 (t, C-11), 61.6 (t, C-8), 68.0 (t, C-2), 105.0 (s, C-6). Korrekte Elementaranalysen liegen von **4a**, **6** und **7** + **8** vor.

- [7] Der relativ hohe Anteil (ca. 15%) an **4c** könnte wie folgt erklärt werden: Die Bromcyclopropanverbindungen **4c** können aus beiden diastereomeren Dibromcarbenaddukten **4a** entstehen. Bei der Umsetzung mit Methylolithium werden aus den Diastereomeren **4a** zwei diastereomere Carbenoide erzeugt. Von diesen scheint nur **5** die Insertionsreaktion einzugehen, denn das zu **6** diastereomere Spiroacetal wurde nicht gefunden [10]. Da bei dem anderen diastereomeren Carbenoid diese und auch andere Reaktionen offenbar nicht stattfinden, kann **4b** z. B. bei der wäßrigen Aufarbeitung fast ausschließlich zu **4c** protoniert werden.
- [8] Übersicht: K. G. Taylor, *Tetrahedron* 38 (1982) 2751.
- [9] a) M. S. Baird, *Chem. Commun.* 1971, 1145; b) K. G. Taylor, J. Chaney, J. C. Deck, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4163; c) J. Arct, L. Skattebøl, Y. Stenstrom, *Acta Chem. Scand.* B37 (1983) 681.
- [10] Nicht beobachtet wird die Bildung des zu **6** diastereomeren Spiroacetals, das Cyclopropanring und Sauerstoffatom O-7 auf entgegengesetzten Seiten aufweist. Dieses Isomer würde aus der Reaktion des anderen Diastereomers **4a** mit Methylolithium resultieren. Die Unterscheidung dieser Verbindungen und die Zuordnung zur Struktur **6** beruht auf dem NOESY-Experiment. Das zu O-1 *endo*-ständige Proton an C-4 zeigt nur Korrelationssignale (cross-peaks) mit den Protonen des Dreirings und mit dem auf der gleichen Seite befindlichen Proton H-2. Für das andere Isomer würde dagegen ein noch deutlicher Kern-Overhauser-Effekt für die Wechselwirkung H-4_{endo}-H-11 zu beobachten sein, da der Abstand zwischen diesen Protonen beträchtlich kürzer ist als der zwischen H-4_{endo} und H-2.
- [11] W. M. Jones, U. H. Brinker in A. P. Marchand, R. E. Lehr: *Pericyclic Reactions*, Bd. 1, Academic Press, New York 1977, S. 169ff.
- [12] a) P. N. Rylander: *Catalytic Hydrogenation in Organic Syntheses*, Academic Press, New York 1979, S. 251ff; b) D. Büchle-Kallfass, M. Gagel, C. Hauschild, H. Musso, I. Rossnagel, C. Schreiber, *Isr. J. Chem.* 21 (1981) 190.
- [13] a) R. Fittig, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 17 (1884) 3012; b) H. Stetter, H. Rauhut, *Chem. Ber.* 91 (1958) 2543; c) R. E. Ireland, D. Häbich, *ibid.* 114 (1981) 1418; d) I. T. Kay, E. G. Williams, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 5915; e) S. V. Ley, B. Lygo, *ibid.* 25 (1984) 113; f) Synthesen enantiomerenreiner 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecane **1**: H. Redlich, W. Francke, *Angew. Chem.* 96 (1984) 506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 519; g) K. Mori, T. Uematsu, H. Watanabe, K. Yanagi, M. Minobe, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3875.

NEUE BÜCHER

Kristallstruktur und chemische Bindung. Von A. Weiss und H. Witte. Verlag Chemie, Weinheim 1983. XI, 396 S., geb. DM 98.00. – ISBN 3-527-25612-1

Die vorliegende Monographie behandelt im Rahmen der klassischen deutschen Tradition zur Einteilung chemischer Grundfächer denjenigen Teil der „Physikalischen Chemie fester Stoffe“ (d. h. mit einem Minimum an Stoffen), welcher die Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften, Strukturen und chemischer Bindung darlegt. Dieser bisher fehlende und dringend notwendige Beitrag wendet sich an Studenten im zweiten Studienabschnitt, eignet sich aber auch vorzüglich für erfahrene Kollegen in Hochschule und Industrie, um sich grundlegende Informationen aus diesem Teil der Chemie anzueignen. Es wäre zu wünschen, daß sich das von hervorragenden Kennern der Materie geschriebene Buch auch in den Bestand der miniaturisierten „Bibliotheken“ junger Chemiker einschleichen würde, denn die Zukunft wird vor allem Grundkenntnisse gerade auf diesem Gebiet verlangen. – In der Diktion bewußt einfach gehalten, werden auf etwa 200 Seiten in sieben Abschnitten die wichtigsten Bereiche diskutiert, nämlich: Die Gitterenergie und deren Bedeutung für die Stabilität fester Stoffe; das Bändermodell für Metalle und Halbleiter; die Bedeutung der für Festkörper typischen kooperativen Eigenschaften und deren Zusammen-

hang mit Struktur und Bindung; die Bedeutung der Anisotropie in festen Stoffen; die Gitterdynamik; Defekte in festen Stoffen; Hochpolymere und amorphe Stoffe. – Vorangestellt sind zwei Kapitel über Grundlagen der Kristallographie und der chemischen Bindung. Es folgt ein sehr wichtiger Abschnitt, in dem auf 90 Seiten experimentelle Verfahren wie Beugung, Drehimpulsmethoden, Mößbauer-Spektroskopie, optische Methoden, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie und Compton-Streuung beschrieben sind. In einem Anhang werden schließlich einige unabdingbare Daten und Relationen präsentiert; außerdem wird eine Strukturdiskussion am Beispiel des Minerals Olivin durchgeführt.

Eine straffe Einführung wie die vorliegende Monographie kann Wünschen der Fachkollegen nach Ergänzungen und Veränderungen der Schwerpunkte kaum entkommen. Einige seien genannt: (1) Der Unterschied von Gitter und Struktur muß definiert und ohne Kompromiß angewendet werden. (2) Die fundamentale Bedeutung der Symmetrie nicht nur für kristalline Stoffe kommt wesentlich zu kurz. (3) Von wichtigen experimentellen Methoden fehlt etwas über: Spezifische Wärme, Magnetismus, Magnetfelder, Leitfähigkeit, tiefe Temperaturen, hohe Drücke. (4) Gemessen am Thema des Buches ist die stoffliche Basis sehr schmal, und auch die Auswahl an Strukturen vermittelt

dem Leser den gefährlichen Eindruck, man benötige zum Verständnis aller relevanten Zusammenhänge letztlich nur ein Dutzend Beispiele. – Das Buch hat vom Verlag eine gute Ausstattung erfahren, aber: muß eigentlich jeder Bruch, jedes Wurzelzeichen etc. zwangsläufig zur Verdoppelung des Zeilenabstandes führen?

Hans Georg von Schnering [NB 681]

Max-Planck-Institut für
Festkörperforschung, Stuttgart

New Pathways for Organic Synthesis. Practical Applications of Transition Metals. Von H. M. Colquhoun, J. Holton, D. J. Thompson und M. V. Twigg. Plenum Press, New York 1983. XIV, 454 S., geb. \$ 59.50. – ISBN 0-306-41318-3

Wie kraftvoll sich die Organometallchemie entwickelt, zeigt unter anderem der Rückblick in den Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium auf das Jahr 1983: Die Ergebnisse der Organometallchemie füllen 16 Spalten, während es die klassische Organische Chemie nur auf 9 Spalten bringt. Da sich besonders die Organoübergangsmetallchemie im Boom befindet, ist der Bedarf an Informations- und Unterrichtsmaterial auf diesem Gebiet groß. In den letzten Jahren sind daher viele Bücher zum Thema Organoübergangsmetallchemie erschienen. Mit wenigen Ausnahmen hat sie der Rezensent enttäuscht aus der Hand gelegt. Beim hier besprochenen Buch war es dagegen anders.

An ein Übergangsmetall gebundene organische Moleküle oder Reste zeigen oft Reaktionen, die in das Muster der klassischen Organischen Chemie nicht passen. Diese neuen Reaktionen sind von den Organikern sowie den Autoren von Lehr- und Praktikumsbüchern der Organischen Chemie noch erstaunlich wenig zur Kenntnis genommen worden. Hiervon ausgehend wenden sich die Autoren, vier Industriechemiker, an den präparativ arbeitenden Organiker und präsentieren eine umfangreiche Sammlung von katalytischen und stöchiometrischen organischen Synthesen, an denen Übergangsmetalle beteiligt sind. Der Schwerpunkt liegt dabei – so die Autoren in der Einleitung – auf Prozessen, die mit klassischen Methoden nicht möglich sind, allgemeiner anwendbar sind, keinen großen apparativen oder finanziellen Aufwand erfordern und – wo möglich – nicht durch Giftigkeit abschrecken. Um die Anwendung der dargestellten Verfahren zu erleichtern, geben sie im Schlußkapitel eine knappe Anleitung zur Handhabung luftempfindlicher Verbindungen, vermitteln Vorschriften für die Herstellung von 18 wichtigen Übergangsmetall-Katalysatoren und -Edukten und nennen Bezugsquellen für solche Verbindungen.

Zwischen Einleitung und Schlußkapitel ist der Stoff folgendermaßen gegliedert: Bildung von CC-Bindungen (Einfachbindung, Doppelbindung) (55 S.); Synthese von Carbocyclen (69 S.); Synthese von Heterocyclen (25 S.); Isomerisierung von Alkenen (20 S.); Direkte Einführung und Beseitigung von Carbonylgruppen (65 S.); Reduktion (73 S.); Oxidation (31 S.). Die Beschreibung geschieht – produktorientiert – im Houben-Weyl-Stil, d. h. in knappen Worten, mit auf das Wesentliche beschränkten Formelschemata, unter Berücksichtigung stereochemischer Aspekte, unter Erwähnung von Gefahrenquellen und unter Einstreuung von konkreten Versuchsvorschriften (insgesamt 147). Nur gelegentlich wird dabei auf theoretische und mechanistische Details eingegangen; allerdings ist dem Leser das Einholen zusätzlicher Informationen durch

gut ausgesuchte Literaturstellen (insgesamt 976) leicht gemacht.

Da die Carbonylgruppe die wichtigste funktionelle Gruppe der Organischen Chemie ist, verdient das Kapitel „Direkte Einführung und Beseitigung von Carbonylgruppen“ besonderes Interesse. Manchem Organiker dürfte bei der Lektüre erstmals bewußt werden, daß die Chemie der organischen Carbonylverbindungen nach dem großen Aufschwung im 19. Jahrhundert ab Mitte unseres Jahrhunderts eine mächtige Renaissance erlebt. – Das Kapitel über Heterocyclen bietet auch speziellen Kennern der Organoübergangsmetall- oder Heterocyclenchemie überraschende Informationen und anregenden Einblick in ein neues Gebiet. Deutliche Kritik ist dagegen am Kapitel „Bildung von CC-Bindungen“ angebracht. Hier sind neuere Entwicklungen wie die wichtige Anwendung von Alkyltitanverbindungen als Alkylierungsmittel mit hoher Chemo- und Stereoselektivität, die stereoselektiven Additionsreaktionen von Organoübergangsmetallverbindungen an Carbonylgruppen oder die übergangsmetallhaltigen Reagentien zur Carbonylolefinierung nicht erwähnt (behandelt sind dagegen z. B. die nicht-oxidative Alken-Dimerisierung, Kreuzkupplung nach *Kumada*, McMurry-Reaktion, Semmelhack-Verfahren, CC-Verknüpfungen via π -Allylkomplexe, Alkylcuprat-Reagentien, Alken-Metathese). Solche Lücken, auch in anderen Kapiteln, sowie das Literaturverzeichnis zeigen, daß das Buch schon vor einigen Jahren abgeschlossen wurde (1978–1980). Die Zeit dazwischen wurde von den Autoren allerdings zu sorgfältigen Text- und Formel-Kontrollen genutzt.

Das flüssig geschriebene Buch ist empfehlenswert: a) Für geistig und handwerklich bewegliche Organiker, die neue Synthesewege suchen. b) Zusammen mit einem Lehrbuch, das die theoretischen und mechanistischen Grundlagen der Organoübergangsmetallchemie betont (Empfehlung: *Collman, Hegedus: Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*), zur Aktualisierung des Hochschulunterrichts in Organischer Chemie, insbesondere im Praktikumsbereich. – Das Buch verdient verkauft, von seinen Autoren durch Schließung der erwähnten Lücken verbessert und durch Aufnahme neuer Verfahren laufend ergänzt zu werden.

Thomas Kauffmann [NB 660]
Organisch-chemisches Institut
der Universität Münster

Einführung in die Photochemie. 2., neu bearbeitete Auflage.

Herausgegeben von H. G. O. Becker. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1983. 511 S., geb. DM 70.00. – ISBN 3-13-633702-6

H. G. O. Becker hat nach Überarbeitung des Textes der 1. Auflage, für die noch ein Autorenkollektiv verantwortlich zeichnete, die Herausgabe der vorliegenden Einführung übernommen. Das ursprüngliche Konzept und die Gestaltung haben sich bewährt und sind beibehalten worden.

Das Buch hat 14 Kapitel, die in drei Abteilungen zusammengefaßt werden können. Die ersten vier Kapitel könnten unter der Überschrift „Photophysik“ stehen; es werden Eigenschaften von molekularen Elektronenzuständen sowie Anregungs- und nichtreaktive Desaktivierungsprozesse vorgestellt. Jedes Buch über Photochemie muß Kenntnisse der Beschreibung von Molekülzuständen voraussetzen; auch in diesem Buch sind die Grundlagen der chemischen Bindung nur kurz und apodiktisch abgehandelt. Hervorzuheben ist das Bemühen um saubere Definitionen, z. B. von