

Doppelbindung. Eine Erklärung für die stereoelektronische Fernkontrolle („long-range stereoelectronic control“) bietet das von R. Gleiter verwendete Konzept des „orbital rotating“ und „orbital tilting“, das in einem eigenen Beitrag näher erläutert wird. Des weiteren wird die Grenzorbitalttheorie der Cycloadditionen durch Einbeziehung von σ/π -Wechselwirkungen auf eine allgemeinere Basis gestellt. Dabei wird das Molekül in die aktiven Zentren (AC), das aktive Gerüst (AF) und das an der Reaktion unbeteiligte inaktive Gerüst (IF) unterteilt. Letzteres vermittelt neben möglichen Polarisationen des π -Systems auch Wechselwirkungen des σ -Systems mit den aktiven Zentren.

Diese Hypothese mag auch zur Interpretation von Bartletts Ergebnissen zum Thema „Strukturelle und geometrische Einflüsse auf die Reaktivität von π -Systemen“ beitragen. Hier wird gezeigt, daß die Chemie von Sesquinorbornen im Grundzustand und im angeregten Zustand durchaus auf der Basis der „guten alten Stereochemie“ erklärt werden kann.

Im Kapitel zur Regio- und Stereoselektivität von exocyclischen Dienen, Tetraenen und Hexaenen von P. Vogel wird am Beispiel von Daunomycinon das synthetische Potential der Diels-Alder-Reaktion in der selektiven Synthese von Naturstoffen aufgezeigt. Als interessanten Diskussionsbeitrag findet man hier die These, daß eine Carbonylgruppe hyperkonjugativ als Elektronendonator wirken kann.

F. D. Green beschäftigt sich mit den elektrophilen Reaktionen von Olefinen. Am Beispiel der formalen [2+2]-Cycloaddition von Phenyl-1,2,4-triazoldion sowie anderen elektrophilen Reagentien werden alternative Reaktionsmechanismen anhand neuerer kinetischer Daten diskutiert. So führen z. B. die untersuchten En-Reaktionen mit Singuletsauerstoff und elektronenreichen Olefinen über eine Zwischenstufe.

Zwischen den Arbeiten von Green und C. S. Foote besteht ein enger thematischer Zusammenhang. Die Reaktion von Sulfiden und Olefinen mit Singuletsauerstoff verläuft nicht einheitlich, so daß eine möglicherweise zwitterionische Zwischenstufe als Ausgangspunkt der beobachteten Reaktionsverzweigung angenommen wird.

Ohne einen Beitrag zur Di- π -Methan-Umlagerung, wie er von W. Adam geliefert wird, wäre ein Buch über die Reaktivität von π -Systemen unvollständig. Die postulierten diradikalischen Zwischenstufen können durch Thermolyse oder Photolyse cyclischer Azoverbindungen erhalten werden. Neben den mechanistischen Untersuchungen zur Zimmerman-Umlagerung wird auch die Synthese der Diradikal-Vorstufen diskutiert.

Dem Einfluß der konformativen Beweglichkeit auf die Chemie angeregter Zustände gilt das besondere Interesse von P. J. Wagner. Am Beispiel der intramolekularen Wasserstoffabstraktion photochemisch erzeugter Tripletketone wird gezeigt, daß diese Beweglichkeit von mehreren Faktoren abhängt. Zu nennen wären die Lage des konformativen Gleichgewichts, die Grundzustandsstabilität und die Rotationsfähigkeit der Reaktionszentren.

H. O. House stellt seine Arbeiten auf dem Gebiet der Anti-Bredt-Olefine vor. Deren Reaktivität wird von den schon erwähnten Pyramidalisierungstendenzen und einer reinen Verdrillung der sp^2 -Zentren bestimmt. In dem wahrhaft spannungsgeladenen Vortrag stellt House dar, welche Schwierigkeiten auf dem Weg zum Bicyclo[3.2.1]oct-7-en-6-on zu überwinden sind.

K. J. Shea arbeitet gleichfalls an der Synthese von hochgespannten Systemen wie Brückenkopfdienien und Enol-lactonen. Das Reaktionsverhalten der Diene wird mit zunehmender Spannung von der Wechselwirkung beider

Doppelbindungen miteinander bestimmt. Das verdeutlichen die Photoelektronenspektren der Verbindungen und die beobachtete HomoadDITION von Brom.

Den Abschluß des Buches bildet W. E. Nolands Darstellung der Cycloadditionen von Ketonen in der säurekatalysierten Reaktion mit Indenen und Indolen. Der Reaktionsverlauf wird durch das Tautomerie-Gleichgewicht des Primäraddukts bestimmt. Die isomeren Vinylindole reagieren durch intermolekulare Michael-Addition miteinander. Anhand einer Vielzahl von Beispielen wird gezeigt, wie diese Reaktion die mannigfaltigen Kondensationsprodukte der Oligomerisation beeinflußt.

Die handgezeichneten Strukturformeln im letzten Beitrag bieten Anlaß zur Kritik. Formeln sollten dem Leser das Verständnis der diskutierten Mechanismen erleichtern; dieser Zielsetzung werden sie jedoch nicht immer gerecht. Diese Einschränkungen vermögen jedoch den Wert des Buches nur unwesentlich zu mindern: Es vermittelt einen tiefen, sehr guten Einblick in die Reaktivität von π -Systemen. Aufgrund der äußerst vielfältigen, aktuellen Beiträge kann das Buch nur empfohlen werden.

Gerd Kleefeld [NB 706]
Institut für Organische Chemie
der Universität Düsseldorf

The Chemistry of the Catalyzed Hydrogenation of Carbon Monoxide.

Von G. Henrici-Olivé und S. Olivé. Springer-Verlag, Berlin 1984. X, 231 S., geb. DM 146.00. – ISBN 3-540-13292-9

Verursacht durch die Erdölkrise und eine sich abzeichnende Verknappung des Erdöls ist das Interesse an kohlestämmigem Kohlenmonoxid wieder stark gewachsen. Einige Monographien, die sich mit der Hydrierung von Kohlenmonoxid beschäftigen, sind in den letzten Jahren bereits erschienen; somit waren Duplikationen in der Beschreibung der CO-Hydrierungsreaktionen unvermeidlich. Das vorliegende Buch, in dem die Literatur bis Anfang 1984 behandelt ist, gibt einen guten Überblick über den aktuellen Stand und über die Problematik der homogen- und heterogenkatalytischen CO-Hydrierungen. Mechanistische Überlegungen nehmen eine zentrale Stellung ein, wobei die Chemie von Organometall-Komplexen gewissermaßen im Mittelpunkt der Betrachtungen steht. Der Versuch, eine Verbindung zwischen Molekülchemie und möglichen Oberflächenspezies herzustellen, ist gelungen. Die Autoren haben es verstanden, aus der umfangreichen Literatur die essentiellen Aspekte der relevanten Koordinationschemie auszuwählen und den „metal organic zoo“ von möglichen Oberflächenverbindungen durch Modellreaktionen anschaulich zu belegen. Hier ist das Buch von großem Wert.

In 11 Kapiteln werden im wesentlichen folgende Gebiete behandelt: *Transition metal-hydrogen/carbon monoxide interactions*: Die bei der Hydrierung von CO als bedeutend angesehenen Reaktionen, z. B. Hydridbildung, CO-Koordination und CO-Spaltung, werden in zwei einführenden Kapiteln vorgestellt. *Non-catalytic interactions of CO with H₂*: Außer mechanistischen Aspekten der Wechselwirkung von CO und H₂ wird die Bildung von Formyl-, Formaldehyd-, Methoxy- und Carbidkomplexen behandelt. *Key reactions in catalysis*: Dieses Kapitel ist einigen Schlüsselreaktionen, z. B. Insertion von CO, Formaldehyd und Ethen, sowie Wasserstoffeliminierung und Ligandeneinflüssen gewidmet. *Catalysts and support*: Hier werden Wechselwirkungen von Molekülkomplexen mit Trägern vorgestellt. *Methanation*: Nachdem sich der erste Teil des Buches weitgehend mit Modellreaktionen befaßt, beginnt mit der Methanierung die Betrachtung der kata-

lytischen Prozesse. Aber auch hier stehen mechanistische Überlegungen – „carbide mechanism and CO insertion mechanism“ – im Vordergrund. *Methanol from CO + H₂*: In einem sehr kurzen Kapitel werden Homogen- und Heterogenkatalyse der Bildung von Methanol beschrieben. *Fischer-Tropsch synthesis*: Dies ist das längste Kapitel. Modellreaktionen stehen neben verfahrenstechnischen Parametern wie Einfluß des Druckes und der Temperatur. *Homogeneous CO hydrogenation*: Im ersten Abschnitt wird die Hydroformylierung vorgestellt, im zweiten die Bildung von Polyalkoholen. *Methanol as raw material*: Dieses Kapitel, das die Homologisierung und Umsetzung von Methanol an Zeolithen behandelt, paßt nicht ganz in den vorgegebenen Rahmen der CO-Hydrierung. *Attempt of unified view*: In diesem Kapitel wird versucht, die generelle Problematik der CO-Hydrierung mechanistisch zu vereinfachen, ein Versuch, der nicht gut gelungen ist.

Für den an der Chemie von Organometall-Komplexen Interessierten enthält das Buch viele triviale Reaktionen, kann aber dennoch wegen der übergreifenden Betrachtungsweise zum Kauf empfohlen werden. Dem Chemiker und Physiker, der an der heterogenen CO-Hydrierung arbeitet, wird eine Fülle von Informationen über Modellreaktionen von Organometall-Verbindungen geboten.

Willi Keim [NB 691]

Institut für Technische Chemie und Petrolchemie
der Technischen Hochschule Aachen

Oligonucleotide Synthesis – A Practical Approach. Herausgegeben von M. J. Gait. IRL Press, Oxford 1984. 232 S., Broschur, £ 11.00. – ISBN 0-904147-74-6

Das Buch gibt eine konzentrierte Einführung in die experimentelle Oligonucleotidsynthese. Die einzelnen Kapitel, die von kompetenten Autoren verfaßt wurden, führen in die modernen Methoden der DNA-Synthese und -Analyse ein. Dies bedeutet, daß die Herstellung der ge-

schützten Synthesebausteine, die Festphasensynthese nach der Phosphatetriester- und der Phosphitriester-Methode ebenso wie die Reinigung der synthetischen Oligonukleotide durch HPLC und Polyacrylamidgelektrophorese und auch die Sequenzierung nach der „Mobility Shift“- und Maxam-Gilbert-Methode ausführlich beschrieben sind. Dazu gesellen sich Kapitel über neuere Methoden zur Synthese kürzerer Oligoribonukleotidsequenzen und die interessante enzymatische Synthese von Oligoribonukleotiden. Jedes Kapitel enthält nach einer ausführlichen Einführung einen detaillierten experimentellen Teil, der auch Anregungen für die Beschaffung von Reagentien und Apparaten gibt. Das Buch bietet dem erfahrenen Nukleotidchemiker kaum etwas Neues, ist aber für denjenigen, der einen möglichst raschen experimentellen Zugang zu dieser Naturstoffklasse sucht, eine ausgezeichnete Einführung. In einem Anhang sind experimentelle Anleitungen für den chemisch weniger Geübten zusammengestellt, wie sie für die Oligonucleotidsynthese notwendig sind, z. B. das Packen von Kieselgelsäulen, Dünnschichtchromatographie an Kieselgel, Destillation bei Normaldruck und im Vakuum, sowie das Packen von HPLC-Säulen. Das Buch wendet sich hierbei ganz offenbar an diejenigen, die Chemie nur als Nebenfach studiert haben. Ob die in diesem Buch dargestellten „grundlegenden chemischen Arbeitsmethoden“ jedoch z. B. Biologen und Medizinern das notwendige Rüstzeug für manuelle Oligonucleotidsynthesen geben, bleibt in Frage zu stellen. Für diejenigen, die einen DNA-Synthesizer verwenden, dürfte es indessen die notwendige chemische Hintergrundinformation liefern. Das Buch ist allen zu empfehlen, die eine moderne, einfache experimentelle Einführung in die Oligonucleotidsynthese benötigen.

Hubert Köster [NB 707]

Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Universität Hamburg

Angewandte Chemie, Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: Pappelallee 3, D-6940 Weinheim,

Telefon (06201) 602315, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1985

Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. Peter Görlitz, Weinheim.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grünwald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 60240, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328. – Anzeigeneleitung: Rainer J. Roth, Weinheim.

Satz, Druck und Bindung: Zechnerische Buchdruckerei, Speyer/Rhein.



Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache über-

tragen oder übersetzt werden. All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated per-copy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see 'Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List' of the CCC.