

Tabelle 3. Dipolmomente μ der beiden energieärmsten Konformationen ((di)axial und (di)äquatorial) von **5a**, **6a** und **7a**; berechnet durch Vektoraddition (VA) und Molekülmechanik (MM2 – parametrisiert für den anomeren Effekt). R = Me.

	μ [D]		$\Delta\mu$ [D]	
	VA	MM2	VA	MM2
5a	0.2	0.5		
	1.7	1.3	1.5	0.8
6a	0.0	0.0		
	0.0	0.0	0.0	0.0
7a	1.5	1.3		
	1.5	1.1	0.0	-0.2

und die *lokalen Gruppenmomente* (in R–X–C–Y–R') zufällig gleichgerichtet sind. Wenn jedoch $\mu_{eq} \approx \mu_{ax}$ (trotz lokaler Gruppenelemente), ist das Gegenteil der Fall: Der diaxiale Beitrag nimmt zu, das heißt, *polare Lösungsmittel steigern den anomeren Effekt*, wie man aus der Resonanz **3** ↔ **4** ableiten könnte; es ist naheliegend, daß die hyperkonjugative Elektronen delokalisierung ($n_p - \sigma^*$)^[3c,5] die Hauptquelle des sogenannten anomeren Effekts ist.

Eingegangen am 12. September 1985 [Z 1459]

- [1] B. Fuchs, L. Schleifer, E. Tartakovsky, *Nouv. J. Chim.* 8 (1984) 275.
- [2] a) W. A. Szarek, D. Horton (Hrsg.): *ACS Symp. Ser.* 87 (1979); b) A. J. Kirby: *The Anomeric Effect and Related Stereoelectronic Effects at Oxygen*, Springer, Berlin 1983; c) P. Deslongchamps: *Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1983.
- [3] a) R. U. Lemieux in P. de Mayo (Hrsg.): *Molecular Rearrangements*, Vol. 2, Interscience, New York 1964, S. 709; b) S. J. Angyal, *Angew. Chem.* 81 (1969) 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 157; c) C. Romers, C.

Altona, H. R. Buys, E. Havinga, *Top. Stereochem.* 4 (1969) 39; siehe auch C. Altona, *Ph. D. Thesis*, University of Leiden 1964; d) E. L. Eliel, *Acc. Chem. Res.* 3 (1970) 1; *Angew. Chem.* 84 (1972) 779; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11 (1972) 739; *Kem. Tidskr.* 81 (1969) 22; e) J. C. Martin, *Ann. Chim.* 6 (1971) 205; f) R. U. Lemieux, *Pure Appl. Chem.* 25 (1971) 527; g) N. S. Zefirov, N. M. Schechtman, *Usp. Khim.* 40 (1971) 593; h) J. F. Stoddart: *Stereochemistry of Carbohydrates*, Wiley, New York 1971, S. 72; i) S. Wolfe, *Acc. Chem. Res.* 5 (1972) 102; j) H. Paulsen, *Starch* 27 (1975) 397; k) L. Radom in I. D. Csizmadia (Hrsg.): *Molecular Structure and Conformation*, Elsevier, Amsterdam 1982, Kap. 1.

- [4] a) J. T. Edward, *Chem. Ind. (London)* 1955, 102; b) R. U. Lemieux, N. J. Chü, *Abstr. Am. Chem. Soc. Meeting* 133 (1958) 31 N.
- [5] a) S. David, O. Eisenstein, W. J. Hehre, L. Salem, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3806; b) O. Eisenstein, N. T. Anh, Y. Jean, A. Devaquet, J. Cantacuzene, L. Salem, *Tetrahedron* 30 (1974) 1717.
- [6] a) G. A. Jeffrey, J. A. Pople, L. Radom, *Carbohydr. Res.* 38 (1974) 81; b) G. A. Jeffrey, J. A. Pople, S. Brinkley, S. Vishwesha, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 373.
- [7] S. Wolfe, M.-H. Whangbo, D. J. Mitchell, *Carbohydr. Res.* 69 (1979) 1.
- [8] Vgl. Tabelle in [2b], S. 9, und zit. Lit.
- [9] B. Fuchs, A. Ellencweig, U. Burkert, *Tetrahedron* 40 (1984) 2011.
- [10] a) B. Fuchs, A. Ellencweig, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 145; b) die J_{aa} - und J_{ee} -Werte wurden an Systemen mit einheitlicher Konformation ermittelt [10a]. Für die 2,3-disubstituierte Reihe **5** (AA'BB'-Spektren) gilt $J_{aa} = 11.3$ und $J_{ee} = 1.47$ Hz, für die 2,5-disubstituierte Reihe **6** (ABX-Spektren) gilt $J_{aa} = 7.7$ und $J_{ee} = 1.2$ Hz.
- [11] a) P. Aped, Y. Apeloig, A. Ellencweig, I. Goldberg, M. Karni, B. Fuchs, E. Tartakovsky, noch unveröffentlicht; b) L. Norskov-Lauritsen, N. L. Allinger, *J. Comput. Chem.* 5 (1984) 326.
- [12] Da das von uns verwendete Kraftfeld weder für SiMe₃ noch für tBu parametrisiert ist, können ihre Derivate mit dieser Methode nicht zuverlässig berechnet werden [11a]. Die Derivate zeigen aber anscheinend die gleichen Trends, und die Daten in Tabelle 2 und 3 können wie beschrieben kombiniert und interpretiert werden.
- [13] F. Borremans, M. Anteunis, *J. Chem. Ed.* 53 (1976) 23.
- [14] A. L. McLellan: *Tables of Experimental Dipole Moments*, Freeman, London 1963, S. 95, 125, 156.
- [15] a) A. J. de Hoog, H. R. Buys, C. Altona, E. Havinga, *Tetrahedron* 25 (1969) 3365; b) A. J. de Hoog, H. R. Buys, *Tetrahedron Lett.* 1969, 4175.
- [16] Wir wissen natürlich, daß das Problem der Solvationsenergien sehr kompliziert ist [17a-c] und daß möglicherweise Quadrupol- und sogar Oktopol-Terme berücksichtigt werden müssen [17d]. Wir halten das beschriebene Phänomen jedoch für zu wichtig, um es zu ignorieren, bis die Solvationsenergien berechnet werden können.
- [17] a) R. J. Abraham, T. M. Sivers, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 1587; b) R. J. Abraham, Z. L. Rosetti, *ibid.* 1973, 582; c) R. J. Abraham in B. Pullman (Hrsg.): *Environmental Effects on Molecular Structure and Properties*, D. Reidel, Dordrecht 1976, S. 41; d) M. L. Stien, M. Claessens, A. Lopez, J. Reisse, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5902 und andere Beiträge dieser Reihe.

NEUE BÜCHER

Olefin Metathesis. Von K. J. Ivin. Academic Press, New York 1984. X, 399 S., geb. \$ 66.00. – ISBN 0-12-377050-5
Die Metathese von Olefinen wird erst ungefähr zwanzig Jahre intensiv bearbeitet und ist damit eine relativ neue chemische Reaktion. Umso wichtiger erscheint es, die in diesem Zeitraum gewonnenen Erkenntnisse in straffer Form und dennoch sehr detailliert in einer Monographie zusammenzufassen. Intention des Autors ist es, „jeden, der herausfinden will, was mit einem bestimmten Olefin bereits erarbeitet wurde“, schnell zur Originalliteratur zu führen. Dank des sehr sorgfältig und vollständig erarbeiteten Literaturüberblicks (bis 1982) kann man dieses Ziel als erreicht ansehen; hilfreich ist auch die erfreulich klare und streng logische Gliederung.

Einer kurzen Einleitung, die auch eine Auflistung der wichtigsten Sekundärliteratur enthält, folgt ein Überblick über Katalyzatorsysteme in der Olefinmetathese. Breiten Raum nimmt die Diskussion des Übergangsmetall-Carbenkomplex-Mechanismus ein, abgerundet durch ein Kapitel über verwandte metallorganische Reaktionen.

Der substratorientierte zweite Teil des Buches beginnt mit der Besprechung der Metathesereaktion acyclischer Olefine, unterteilt in Kapitel über acyclische Monoene, Diene und funktionelle Gruppen enthaltende ungesättigte Verbindungen. Die Behandlung der Olefinmetathese von Acetylenen schafft eine nicht unwesentliche Brücke zur Chemie der Polyacetylene.

Der Bedeutung gemäß ist die ringöffnende Polymerisation von Cycloolefinen via Metathese breit dargestellt. Dies ist nicht zuletzt darauf zurückzuführen, daß der Autor auf diesem Gebiet in den letzten Jahren sehr aktiv war. Den Kapiteln über die Polymerisation mono-, bi- und tricyclischer Olefine sowie über Copolymeren ist eine kurze Einleitung vorangestellt, die die dafür wichtigen thermodynamischen Phänomene behandelt, eine Domäne des Autors.

Eine Beschreibung der großtechnischen Anwendungen der Olefinmetathese rundet den Text ab. Etwas überflüssig erscheint ein Anhang, der sehr detailliert die Historie der Reaktion beschreibt.

Der Praktiker vermißt vielleicht bei dem vorliegenden Buch experimentelle Aspekte oder Details zur Reaktionsführung, aber die direkten Hinweise auf die Originalliteratur helfen über diesen Mangel hinweg. Das Werk ist sicher nicht als Lehrbuch für Chemiestudenten anzusehen. Es sollte aber in jeder Bibliothek zu finden sein, die Diplomanden, Doktoranden oder in der Industrie tätige Chemiker aufsuchen, um sich in kurzer Zeit einen vollständigen Überblick über eine für den nieder- und hochmolekularen Bereich wichtige Reaktion zu verschaffen.

Lothar Reif [NB 699]
Bayer AG, Dormagen

Techniques in Organic Reaction Kinetics. Von P. Zuman und R. C. Patel. John Wiley, Chichester 1984. 340 S., geb. £ 57.25. – ISBN 0-471-103556-4

Dieses Buch, entstanden aus Vorlesungen der Autoren, gibt in vier Kapiteln einen leicht lesbaren Einblick in die kinetischen Methoden der physikalisch-organischen Chemie. Von der Theorie der chemischen Reaktionskinetik wird nur soviel gebracht, wie man zur Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten benötigt. Nach einer kurzen Einleitung werden in Kapitel 2 (40 S.) die physikalisch-chemischen Methoden zur Messung von Geschwindigkeiten langsamer Reaktionen behandelt. Kapitel 3, das umfangreichste dieses Buches (201 S.), ist der Analyse kinetischer Daten gewidmet. Es ist bewußt in starker Anlehnung an das Buch von Frost und Pearson (A. A. Frost, R. G. Pearson: *Kinetik und Mechanismen homogener chemischer Reaktionen*. Verlag Chemie, Weinheim 1973) geschrieben und enthält die formale Kinetik mit vielen Beispielen aus dem Gebiet der Organischen Chemie; auf den Einfluß von Ionenstärke, Lösungsmittelleigenschaften und Substituenteneffekten wird ausführlich eingegangen. Kapitel 4 (82 S.) befaßt sich mit dem Studium der schnellen Reaktionen; es folgt dem Buch von E. F. Caldin aus dem Jahre 1964 (*Fast Reactions in Solution*) und ist durch Beispiele aus dem elektrochemisch-kinetischen Arbeitsgebiet der Autoren erweitert.

Dem Leser wird hier eine didaktisch gute Zusammenfassung älterer, organisch-chemisch orientierter Kinetik-Bücher geboten, jedoch mit dem unverkennbaren Nachteil, daß bei der Beschreibung der Techniken und der Anwendungen auf neuere Entwicklungen aus den letzten zehn Jahren nicht eingegangen werden konnte. Das Buch ist neben dem in deutscher Sprache erschienenen, thematisch sehr ähnlichen von K. Schwetlick (Kinetische Methoden zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen) Studenten als Einstieg in dieses Gebiet zu empfehlen.

Hans-Heinrich Limbach [NB 718]
Institut für Physikalische Chemie
der Universität Freiburg

Reductions in Organic Chemistry. Von M. Hudlicky. Ellis Horwood Ltd., Chichester 1984. XVI, 309 S., geb. £ 35.00. – ISBN 0-85312-345-4

Das vorliegende Buch erhebt den Anspruch, eine umfassende Darstellung sämtlicher Typen von Reduktionsreaktionen zu geben. Der Autor versucht, Verbindungstypen und Reduktionsmethoden in einer Art Matrix zu verknüpfen und damit sein schwieriges Ziel zu erreichen. Mit der Auswahl überwiegend sehr einfacher Verbindungsbeispiele, der Vernachlässigung stereochemischer Probleme sowie mit unkritischem Nebeneinanderstellen wichtiger und unwichtiger Reduktionsmethoden zahlt der Autor einen hohen Preis, um sein Ziel zu erreichen.

Im einleitenden Kapitel werden katalytische Hydrierung, Reduktionen mit Hydriden und Hydridokomplexen, Elektroreduktion sowie Reduktionen mit Metallen und nichtmetallhaltigen Reagentien vorgestellt.

Auf die Wiedergabe experimenteller Details und aufwendiger Abbildungen von Apparaturen hätte man der Klarheit wegen an dieser Stelle verzichten sollen, zumal diese in einem experimentellen Anhang nochmals ausführlich präsentiert werden. Reduktionen nahezu sämtlicher Verbindungsklassen werden im Hauptteil des Buches anhand einer Fülle von Beispielen aufgezählt. Die dabei erreichte Vollständigkeit geht aber zu Lasten einer wünschenswerten Diskussion von Regio- sowie Stereoselektivitätsproblemen und deren reaktionsmechanistischer Basis. Das in jüngster Zeit intensiv bearbeitete Feld der Reduktionen mit chiralen Reagentien wird zwar hier und da angeschnitten, hätte aber sicherlich ausführlichere Behandlung verdient.

Nützlich für den präparativ arbeitenden Chemiker sind die dem Hauptkapitel folgenden Tabellen, in denen wichtige Edukttypen, Reduktionsreagentien und Produkte kurz und übersichtlich zusammengefaßt sind. Von den Tabellen wird auf den Hauptteil und von dort in ein ausführliches Literaturverzeichnis verwiesen.

Fünfzig Arbeitsvorschriften zur Herstellung spezieller Reduktionsreagentien und zur Reduktion repräsentativer Verbindungen bilden den letzten Teil des Buches. Da die ausgewählten Verbindungen recht einfache Strukturen haben, können die Vorschriften nur als Anhaltspunkt dienen; bei komplizierteren Molekülen ist es sicher ratsam, die Originalliteratur zu konsultieren.

Das Buch bietet also keine kritische Sichtung, sondern lediglich eine oberflächliche Beschreibung des umfangreichen Arsenals an Reduktionsmethoden; es gibt, insbesondere dank der umfangreichen Tabellen und der Arbeitsvorschriften dem Praktiker nützliche Orientierungshilfen. Der Anschaffung für den täglichen Gebrauch steht allerdings der recht hohe Preis entgegen.

Franz-Peter Montforts [NB 712]
Institut für Organische Chemie
der Universität Frankfurt

Handbuch der Gaschromatographie. Herausgegeben von E. Leibnitz und G. Struppe. Akad. Verlagsgesellschaft Geest & Portig, Leipzig 1984. 828 S., geb. DM 198.00. – Bestell-Nr. 669-628-5 (Alleinvertrieb für die Bundesrepublik Deutschland durch W & P Buchversand für Wissenschaft und Praxis, Weinheim, ISBN 3-89141-001-8)

Mit diesem von einem Autorenkollektiv verfaßten Handbuch liegt eine umfassende Abhandlung aller Aspekte der Gaschromatographie vor, die es an ausführlicher Information gewiß nicht fehlen läßt. Obwohl selbst ein neu herausgegebenes Werk über dieses sich enorm schnell entwickelnde Gebiet der Chemie zum Zeitpunkt seines Erscheinens bereits teilweise veraltet sein muß, werden in der Neuauflage dieses Handbuchs in Ergänzungen neuere Probenaufgabetechniken (z. B. die „on-column“-Injektion), moderne Kopplungsmethoden, Säulenschaltungen, flexible Quarzkapillaren, chemisch immobilisierte stationäre Phasen etc. erfaßt, wenn auch nicht in allen Einzelheiten diskutiert.

Gut gelungen sind die Kapitel über Wesen und Entwicklung der Gaschromatographie, über Kapillarsäulen, Detektoren, quantitative Analyse (allerdings nahezu ausschließlich auf die „gepackte“ Säule bezogen) und Kopplung der Gaschromatographie mit spektroskopischen Methoden. Etwas überbetont wird die in ihrer Bedeutung zu-