



Alle vier Reaktionsschritte sind sehr einfach und erfordern ausschließlich billige Ausgangsmaterialien. Daher erscheint uns für die Synthese von 1,6-Dioxaspiro[4.4]nonan-Derivaten Nitromethan als Verknüpfungsreagens geeigneter als die bekannteren maskierten Acyanionen (Dithio-acetale^[10], *O*-geschützte Cyanhydrine^[11], *N,N*-Diethylaminoacetonitril^[12]).

Eingegangen am 22. Mai,
veränderte Fassung am 7. Juli 1986 [Z 1787]

- [1] G. Rosini, R. Ballini, P. Sorrenti, *Tetrahedron* 39 (1983) 4127; G. Rosini, R. Ballini, M. Petrini, P. Sorrenti, *ibid.* 40 (1984) 3809; G. Rosini, R. Ballini, M. Petrini, *Synthesis* 1985, 46, 269.
- [2] W. Francke: *Les Médiateurs chimiques (Les Colloques d'INRA)* 7 (1982) 81.
- [3] „Coupling reagent“ nach D. Seebach, P. Knochel, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 261. Auch der Begriff „Conjugative reagent“ wurde verwendet: E. Piers, V. Karunaratne, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 1774.
- [4] W. Francke, V. Heemann, B. Gerken, J. A. A. Renwick, J. P. Vité, *Naturwissenschaften* 64 (1977) 590.
- [5] a) W. Francke, W. Reith, *Liebigs Ann. Chem.* 1979, 1; b) R. Jacobsen, R. J. Taylor, H. J. Williams, L. R. Smith, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3140; c) O. A. Kozhich, G. M. Segal, I. V. Torgov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1982, 325; d) A. M. Doherty, S. V. Ley, B. Lygo, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1984, 1371; e) R. E. Ireland, D. Häbich, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1389.
- [6] a) L. R. Smith, H. J. Williams, R. M. Silverstein, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3231; b) K. Mori, M. Sasaki, S. Tamada, T. Suguro, S. Masuda, *Tetrahedron* 35 (1979) 1601; c) E. Hungerbühler, R. Naef, D. Wasmuth, D. Seebach, H.-R. Loosli, A. Wehrli, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 1960; d) H. Redlich, W. Francke, *Angew. Chem.* 92 (1980) 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 630; e) H. Redlich, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 708; f) D. Enders, W. Dahmen, E. Dederichs, P. Weuster, *Synth. Commun.* 13 (1983) 1235.
- [7] G. Rosini, E. Marotta, R. Ballini, M. Petrini, *Synthesis* 1986, 237.
- [8] 3: $K_p = 97^\circ\text{C}/0.2 \text{ Torr}$; IR (Film): $\bar{\nu} = 1715, 1550 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.48$ (t, 2 H, $J = 6.3 \text{ Hz}$), 2.72–1.88 (m, 6 H), 1.08 (t, 3 H, $J = 7.2 \text{ Hz}$); korrekte Elementaranalyse. 5: Öl nach Säulenchromatographie an SiO_2 mit $\text{EtOAc}/n\text{-Hexan}$ (2/8) als Eluens; IR (Film): $\bar{\nu} = 1740, 1715, 1545 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3): $\delta = 9.88$ (s, 1 H), 4.6 (m, 1 H), 2.8–1.9 (m, 10 H), 1.08 (t, 3 H, $J = 7.2 \text{ Hz}$); korrekte Elementaranalyse. 7: $K_p = 170–175^\circ\text{C}$ (170–174°C [6b]). Die spektralen Daten sind in Einklang mit den für authentisches Chalcogram beschriebenen IR- [6b], $^1\text{H-NMR}$ - [6b], $^{13}\text{C-NMR}$ - [6c] und Massenspektren [4, 5a]. Das Diastereomerenverhältnis (E)-7/(Z)-7 wurde gaschromatographisch an einer Quarzglaskapillarsäule SE 45 bei 65°C bestimmt.
- [9] J. E. McMurry, J. Melton, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 4367.
- [10] D. Seebach, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* 40 (1975) 231.
- [11] a) M. Hamana, T. Endo, S. Saeki, *Tetrahedron Lett.* 1975, 903; b) S. Hüning, G. Wehner, *Synthesis* 1975, 180.
- [12] G. Stork, A. A. Ozorio, A. Y. W. Leong, *Tetrahedron Lett.* 1978, 5175.

NEUE BÜCHER

Wird die Quantenchemie erwachsen?

Den äußersten Anlaß zu dieser Frage geben zwei neu erschienene Bücher:

A Handbook of Computational Chemistry. Von T. Clark. Wiley, Chichester 1985. 332 S., geb. DM 157.00. – ISBN 0-471-88211-9

Semi-Empirical Methods of Quantum Chemistry. Von J. Sadlej. Ellis Horwood, Chichester 1985. 386 S., DM 165.00. – ISBN 0-85312-167-2

An Stelle einer herkömmlichen Rezension soll hier versucht werden, die Entwicklung der Quantenchemie seit ihrem Entstehen und ihren gegenwärtigen Stand zu charakterisieren und ihr sich stets wandelndes Verhältnis zur „etablierten“ Chemie zu betrachten.

Quantenchemie ist die Anwendung der Quantenmechanik auf die Chemie, und trotzdem kann die Tätigkeit eines Quantenchemikers sehr unterschiedlich sein. Hat eine theoretische Aussage erst dann einen Erkenntniswert, wenn sie mathematisch-analytisch formuliert ist, oder haben auch Zahlen, die auf mehr oder weniger undurchsichtige Weise erhalten wurden – aber erfahrungsgemäß realistisch sind – einen Erkenntniswert? Diese Frage kann prägnanter formuliert werden: Sind von der Quantenchemie generalisierende Aussagen zu erwarten oder sind ihre wertvollsten Aussagen eher stoffspezifisch? Zur Zeit ist die Quantenchemie auf dem besten Wege, Verallgemeinerungen eher skeptisch gegenüberzustehen. Beispielsweise scheint Benzol das einzige wirklich aromatische Molekül zu sein, obwohl manche Definitionen der Aromatizität überhaupt nicht stoffsbezogen, sondern topologischer Natur und somit erwienermaßen unzureichend sind; für Hückels 4n + 2-/4n-Regel gibt es inzwischen mehr Ausnah-