

- [6] a) P. H. M. Budzelaar, E. Kraka, D. Cremer, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 561, zit. Lit.; b) M. D. Newton, J. M. Schulman, *ibid.* 94 (1972) 767; c) Übersichten: F. H. Allen, *Tetrahedron* 38 (1982) 645; S. Hoz, *ibid.*, im Druck; [13b].
- [7] a) G. Fritz, S. Wartanessian, E. Matern, W. Hönte, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475 (1981) 87; b) die 3-21G(*)-Struktur von 2,4-Disilabicyclobutan ist charakterisiert durch $r(\text{CC}) = 1.754$, $r(\text{SiC}) = 1.829 \text{ \AA}$ und einen Faltungswinkel von 125.8° (P. von R. Schleyer, unveröffentlicht).
- [8] T. Dabisch, W. W. Schoeller, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 896.
- [9] Mit dem Programm GAUSSIAN 82; siehe W. J. Hehre, L. Radom, P. von R. Schleyer, J. A. Pople: *Ab Initio Molecular Orbital Theory*, Wiley, New York 1986.
- [10] R. Janoschek, A. Sax, E. A. Halevi, *Isr. J. Chem.* 23 (1983) 58; A. F. Sax, *J. Comput. Chem.* 6 (1985) 469.
- [11] H. J. Werner, W. Meyer, *J. Chem. Phys.* 74 (1981) 5794; H. J. Werner, E. A. Reinsch, *ibid.* 76 (1982) 3144.
- [12] P. von R. Schleyer, J. E. Williams, K. R. Blanchard, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 2377.
- [13] a) P. George, M. Trachtman, C. W. Bock, A. M. Brett, *Tetrahedron* 32 (1976) 317; b) A. Greenberg, J. F. Liebman: *Strained Organic Molecules*, Academic Press, New York 1978.
- [14] D. Cremer, J. Gauss, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 7467.
- [15] K. B. Wiberg, F. H. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 5239.
- [16] R. Walsh, *Acc. Chem. Res.* 14 (1981) 246.
- [17] a) R. B. Woodward, D. L. Dalrymple, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4612; b) für eine GVB-PRDO-Rechnung siehe P. G. Gassman, M. L. Greenlee, D. A. Dixon, S. Richtsmeier, J. Z. Gougoutas, *ibid.* 105 (1983) 5865.
- [18] Die Übergangsstruktur für die Inversion von Si_4H_4 muß mit einem MC-SCF-Ansatz für die Wellenfunktion berechnet werden (vgl. [17b]). Vorläufige Rechnungen weisen auf eine Übergangsstruktur mit niedrigerer Symmetrie als D_{2h} hin. Dieses Ergebnis ist in Einklang mit dem UHF-optimierten Triplettzustand, für den ein nicht-planares Siliciumgerüst resultiert: P. von R. Schleyer, A. F. Sax, unveröffentlicht.

NEUE BÜCHER

Drei Bände der Reihe „Best Synthetic Methods“:

Hydrogenation Methods. Von P. N. Rylander. Academic Press, New York 1985. XV, 193 S., geb. \$ 48.00. – ISBN 0-12-605365-0

Methods for the Oxidation of Organic Compounds. Alkanes, Alkenes, Alkynes, and Arenes. Von A. H. Haines. Academic Press, New York 1985. XIX, 388 S., geb. \$ 83.00. – ISBN 0-12-315501-0

Palladium Reagents in Organic Synthesis. Von R. F. Heck. Academic Press, New York 1985. XX, 461 S., geb. \$ 99.00. – ISBN 0-12-336140-0

Die organisch-chemische Primärliteratur überschwemmt uns seit geraumer Zeit mit einer Flut neuer Synthesemethoden und Reagentien, von denen die meisten den selbstverständlichen Anspruch erheben, besser zu sein als die etablierten Verfahren. Der Synthetiker hat die Qual der Wahl und verläßt sich mehr auf den Instinkt als auf rationelles Kalkül. Diese unbefriedigende Situation will die vorliegende Buchreihe offensichtlich im Sturmangriff beheben: Der Benutzer soll im Fall des Falles nicht irgendein, sondern schlicht und einfach das beste Verfahren inklusive Kochrezept vorfinden. Der Anspruch auf kritische Wertung geht klar über das hinaus, was andere hochangesehene Werke wie „Organic Synthesis“, „Organic Reactions“, „Reagents for Organic Synthesis“ oder „Houben-Weyl-Müller“ schon seit langem anbieten. Man durfte somit gespannt sein, inwieweit die Aussonderung der „besten“ Verfahren aus hunderten gelungen war.

Rylanders „Hydrogenation Methods“ scheinen es hierin besonders leicht zu haben, kann doch die schon 1899 gefundene katalytische Hydrierung geradezu als Musterbeispiel einer perfekt beherrschten Methode gelten. Das Buch beginnt mit einer gemessen am Gesamtumfang recht breiten (28 S.) allgemeinen Beschreibung von Katalysator-, Lösungsmittel- und Apparatevarianten, ohne über das Unverbindliche und Altbekannte hinauszukommen. Der Hydrierung von CC-Doppelbindungen ist das zweite Kapitel (23 S.) gewidmet, das auch nicht viel Neues bringt, zwar ausführlich auf die Crux der Doppelbindungsverschiebung eingeht, die viel lästigere Racemisierung bei der Hydrierung α -chiraler Olefine jedoch unterschlägt. Überhaupt werden die stereochemischen Aspekte auf vier Seiten abgetan. Dem ausführlichen Acetylenkapitel entnimmt man im wesentlichen, daß nichts über den guten alten Lindlar-Katalysator geht, und die breite Besprechung der Hydrierung von Heteromerehfachbindungen (50 S.) müßte im Zeitalter

der komplexen Hydride differenzierter ausfallen. Hydrierungen von Arenen sind mehr für die industrielle Praxis denn für den Laborgebrauch bedeutsam. Die drei letzten Kapitel berichten erschöpfend über Hydrogenolysen von Kohlenstoff-Halogen-Bindungen sowie von Heteroeinfachbindungen in Ringen und in acyclischen Schutzgruppen (Spaltung von O- und N-Benzylbindungen) und bieten viel Interessantes für jedermann. Insgesamt enthält Rylanders Buch viel wertvolle Detailinformation und so manchen nützlichen Tip, wobei es trotz klarer Gliederung an Systematik fehlt. Fast gewinnt man den Eindruck, als habe hier ein Experte in seinen wohlgefüllten, aber nicht mehr ganz aktuellen Zettelkasten gegriffen und sich nur wenig Gedanken darüber gemacht, wie man dem Ratsuchenden aus seiner momentanen Bedrängnis helfen könnte.

Geradezu abgeklärt erscheint demgegenüber das Buch von Haines, das in mustergültig übersichtlicher Form die Standardverfahren der Oxidation von CH-, C=C- und C \equiv C-Bindungen abhandelt. Die zahlreichen tabellarisch erfaßten Reaktionsbeispiele und detaillierten Versuchsvorschriften (beides fehlt im „Rylander“) machen das Buch zu einem echten Ratgeber am Laborplatz. Insgesamt dominiert das Altbewährte: so im Bereich der CH-Oxidation die Dehydrierung mit DDQ und Selen oder die Allyloxidation nach Kharash-Sosnovski und mit Selendioxyd. Spezialverfahren wie „Remote Functionalization“ am Steroidgerüst nach Breslow oder Barton werden allerdings überbott, während das so wichtige Vedejs-Reagens (MoO_5 -Pyridin-HMPT) zur α -Hydroxylierung von Carbonylverbindungen nicht erwähnt wird. Das Kapitel über C=C-Oxidation ohne Bindungsbruch beschreibt die *syn*-Glykolisierung mit Iod-Silberacetat nach Woodward oder mit Osmiumtetroxyd in allen möglichen Varianten. Auch die Epoxidierung mit Persäure oder unter Übergangsmetallkatalyse mit Hydroperoxiden ist ausführlich berücksichtigt, ebenso die Sharpless-Reaktion; allerdings fehlt der Hinweis auf die Möglichkeiten der diastereofacialen Steuerung bei der Persäure-Epoxidierung selbst. Im Abschnitt über oxidative C=C-Spaltung findet man reiche Information über Ozonolyse und Lemieux-Varianten. Das Alkin-kapitel beschränkt sich auf die Oxidation zu 1,2-Diketonen, die Spaltung terminaler Acetylene zu Carbonsäuren sowie die Glaser-Kupplung. Im Schlußkapitel beschäftigt sich der Autor eingehend mit den Aspekten der Oxidation von Arenen wie Hydroxylierung mit Persäuren, Peroxiden oder Bleitetraacetat, Chinonbildung mit Cerammonium-

sulfat oder Thalliumtrifluoracetat, oxidativer Ringspaltung mit Ozon, Permanganat, Peressigsäure und Rutheniumtetroxid und oxidativer Phenolkupplung mit Eisen(III)-Salzen. Man findet sich im „Haines“ auf Anhieb zurecht, wozu die knappe Darstellung, die reiche Ausstattung mit Formelbildern und die deskriptiven Kapitelüberschriften viel beitragen.

Der vom Inhalt her aktuellste der drei Bände ist sicherlich Hecks „Palladium in Organic Synthesis“. Während in den beiden erstgenannten Bänden Literaturzitate aus den letzten zehn Jahren eher die Ausnahme darstellen, sind sie im „Heck“ der Regelfall. Allerdings zeigt der Vergleich mit etwas älteren Monographien über dasselbe Thema (z. B. Tsuji: *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer 1980), daß der Fortschritt der letzten Jahre doch so rasant nicht war. Das Buch beginnt mit einer kurzen Zusammenfassung über die Herstellung der wichtigsten katalytisch aktiven Palladiumkomplexe und geht auch auf die Rückgewinnung des teuren Edelmetalls ein. Die folgenden Kapitel beschreiben die Anwendungsbereiche der Palladiumkatalyse. So lassen sich Cope- und Claisen-Umlagerung unter erheblich milderen Bedingungen durchführen; Acetatverschiebungen oder die Umlagerungen von Vinylepoxiden oder α,β -Epoxyketonen gelingen glatt schon im Neutralen. Das Wacker-Verfahren hat mittlerweile viele Varianten. α -Olefine lassen sich zu Methylketonen, α,β -ungesättigte Ester zu β -Ketoestern oxidieren. Die intramolekulare Variante der Wacker-Oxidation führt zu Tetrahydrofuranen oder im Fall von *o*-Allylphenolen zu Benzofuranen, während die analogen *o*-Allylaniline zu Indolen cyclisiert werden. Ein umfangreiches Kapitel (62 S.) ist den über π -Allylpalladium-Zwischenstufen verlaufenden Substitutionen gewidmet, mit denen man unter milden Bedingungen Dialkylamine und gut stabilisierte Carbanionen vom Acetessigester- und Malonestertyp in Allylester und -ether einführt. Eine interessante Variante dieses Reaktionstyps ist die von *Trost* gefundene Diels-Alder-analoge [3 + 2]-Cycloaddition von Trimethylenmethankomplexen an elektronenarme Olefine. Etwa die Hälfte des Buches beschäftigt sich mit den Spielarten der palladiumkatalysierten CC-Verknüpfung, die glatt zu Biarylen, 1,3-Dienen oder Styrolderivaten führt. Die Carbonylierung ungesättigter Halogenderivate liefert eine breite Auswahl an Carbonsäurederivaten, während die Cyclopropanierung von CC-Doppelbindungen mit Diazomethan/Palladiumacetat nur bei Anwesenheit elektronenziehender Substituenten mit hoher Ausbeute verläuft. Die im Schlußkapitel besprochene Wasserstoffübertragung mit Cyclohexen oder Natriumtetrahydridoborat als Hydridspender bietet in vielen Fällen eine schonende Alternative zur klassischen katalytischen Hydrierung. Wie der „Haines“ erhält auch der „Heck“ durch die zahlreichen Tabellen und Arbeitsvorschriften einen hohen Gebrauchswert. Leider gibt der Autor stellenweise seiner Neigung zum Enzyklopädischen nach, wo eine präzise Beschränkung auf den optimalen Anwendungsbereich der Palladiumkatalyse nützlicher gewesen wäre.

Insgesamt handelt es sich bei den „Best Synthetic Methods“ zweifellos um ein begrüßenswertes Unternehmen. Ob man allerdings wirklich mit den besten Methoden bedient wird, steht dahin. Die Autoren hätten dazu viel mehr kritische Quervergleiche mit Alternativverfahren anstellen müssen. Noch stehen entscheidende Bände aus; man denke nur an die Möglichkeiten der Bor-, Silicium-, Titan- oder Selenreagentien. Ob die Anschaffung der gesamten Buchreihe sinnvoll ist, muß jeder für sich entscheiden; bei den hohen Preisen der Bände kommt man bald in die Tausende. Sicherlich wird sich der eine oder andere Einzel-

band lohnen. Vielleicht, und das wäre wünschenswert, wird sich die organische Synthese unter dem Einfluß solcher praxisbezogener Monographien wieder in Richtung Praktikabilität und Solidität orientieren. In dieser Hinsicht ist in der Vergangenheit viel gesündigt worden, wenn man sich die Winzigmaßstäbe, die mangelhafte Reproduzierbarkeit und die oft überhöhten Ausbeuteangaben vor Augen hält. Statt sich allzu komplizierte und meist mikrobiologisch ohnehin besser zugängliche Zielverbindungen vorzunehmen, sollte man sich wieder mehr auf das Machbare und Vernünftige beschränken. Nur so wird sich die allseits beklagte Kluft zwischen Hochschulsynthese und industrieller Praxis wieder schließen lassen.

Johann Mulzer [NB 797]
Institut für Organische Chemie
der Freien Universität Berlin

Organometallic Intramolecular-coordination Compounds.

Von I. Omae. Elsevier, Amsterdam 1986. X, 402 S., geb. HfL. 250.00. – ISBN 0-444-42584-5

Im vorliegenden Buch versucht der Autor, eine Reihe von Übersichtsartikeln zum Thema „Metallorganische Innerkomplexe“ zusammenzufassen und auf den neuesten Stand (Redaktionsschluß Ende 1984) zu bringen. Der Autor drückt die Hoffnung aus, daß sein Buch für „undergraduate students, graduate students and research workers“ von Nutzen sei. Das Buch gliedert sich in acht Kapitel, denen zwei Anhänge (1. Periodensystem und Elektronegativität, 2. Atomgewichte, van-der-Waals-Radien und Kovalenzradien) sowie ein Sachregister folgen.

Das erste Kapitel wird von allgemeinen Betrachtungen bestimmt. Nach *Bährs* Definition (1955) sind „Metallorganische Innerkomplexe“ Verbindungen, in denen ein Metallatom kovalent an eine Donoratom-substituierte Alkyl- oder Arylgruppe und zugleich durch Chelatringbildung koordinativ an das Donoratom gebunden ist. Des weiteren werden die „Innerkomplexe“ nach der Natur des Donorzentrums klassifiziert. Anschließend an die Geschichte dieses Verbindungstyps werden allgemeine Eigenschaften wie etwa Ringgröße und Struktur sowie Typen von Bildungsreaktionen besprochen.

Die folgenden Kapitel werden durch das „Donorzentrum der koordinativen Bindung“ bestimmt. Zum Beispiel behandelt Kapitel 2 eine Fülle von Chelatkomplexen mit Metall-Stickstoff-Bindungen im Metallacyclus.

Die Untergliederung der Kapitel ist nicht einheitlich. So ist Kapitel 2 (85 S.) nach den Klassen der Stickstoffliganden in zehn Abschnitte eingeteilt. Wie jedes Kapitel endet Kapitel 2 mit „Concluding remarks“ und einem umfangreichen Literaturverzeichnis.

Die Kapitel 3, 4 und 6 (Phosphor-, Arsen- bzw. Schwefelverbindungen) sind dagegen nach der Größe des Chelatrings untergliedert.

Wieder anders ist Kapitel 5 (43 S.) aufgebaut: Es ist zunächst grob in „carbonyl-oxygen ligands“ und „alkoxy-oxygen ligands“ unterteilt. Die Feineinteilung orientiert sich am Verbindungstyp des Liganden (z. B. Dicarbonsäureester, Monocarbonsäureester, Ketone, Amide) und zählt die relevanten Komplexe dann nach dem Reaktionstyp auf.

Kapitel 7 (8 S.) ist den Halogenverbindungen als Liganden, Kapitel 8 (126 S.) schließlich den π -Komplexen mit der Untergliederung in Vinyl-, π -Allyl-, Cyclopentadienyl- und Arylverbindungen gewidmet.

Die einzelnen Kapitel listen Verbindungen, Strukturen und Reaktionen auf, wie man es von den „Annual Surveys“ im „Journal of Organometallic Chemistry“ her