

- [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  $125.8^\circ$  (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  $\text{Si}_4\text{H}_4$  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  $\alpha$ -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 Heteromerefachbindungen (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 ( $\text{MoO}_5$ -Pyridin-HMPT) zur  $\alpha$ -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-