

sulfat oder Thalliumtrifluoracetat, oxidativer Ringspaltung mit Ozon, Permanganat, Peressigsäure und Rutheniumtetraoxid 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 milderden Bedingungen durchführen; Acetatverschiebungen oder die Umlagerungen von Vinylepoxididen oder  $\alpha,\beta$ -Epoxyketonen gelingen glatt schon im Neutralen. Das Wacker-Verfahren hat mittlerweile viele Varianten.  $\alpha$ -Olefine lassen sich zu Methylketonen,  $\alpha,\beta$ -unge-sättigte Ester zu  $\beta$ -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  $\pi$ -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 Selenagentien. 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 Chelatbildung koordinativ an das Donoratom gebunden ist. Des weiteren werden die „Innerkomplexe“ nach der Natur des Donoratoms 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 Chelattrings 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  $\pi$ -Komplexen mit der Untergliederung in Vinylen-,  $\pi$ -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

kennt. So hat das vorliegende Buch durchaus den Charakter einer etwas heterogenen Sammlung von Übersichtsartikeln.

Beim ersten Durchblättern hat man eigentlich einen recht positiven Eindruck. Die direkte Reproduktion garantiert durch kurze Publikationszeiten auch die Erfassung der jüngsten Literatur und somit Aktualität. Beim genauen Lesen verblassen allerdings die positiven Eindrücke zusehends. Besonders auffällig und lästig sind die vielen Schreibfehler, die in Formeln und Gleichungen oft auch sinnentstellend wirken und sehr aufmerksames Lesen erfordern.

Die gleiche Nachlässigkeit findet sich leider auch im Inhalt. So wird auf S. 12 ein Mangan-Stickstoff-Abstand wie folgt kommentiert: "The ability for ring formation of the compounds varies with type of metal and coordinating atom. Where the metal is manganese and the coordinating atom is nitrogen, the metal-nitrogen bond length of, e.g., (tetracarbonyl)-*N,N*-dimethylbenzylaminomanganese 1-33 is 2.139 Å (the sum of the covalent radii (1.178(r(Mn))+0.7(r(N))=1.88 Å<sup>[68]</sup>); therefore, the coordination bond is strong because the length is only 0.26 Å longer than the sum of covalent radii." Diese widersinnige Interpretation hätte sich der Autor sparen können, wenn er die Originalarbeit sorgfältig gelesen hätte, denn dort wurde der Mn-N-Abstand korrekt diskutiert.

Darüber hinaus hat der Autor Schwierigkeiten mit der Nomenklatur solcher Chelatkomplexe. Das mag bei komplizierten Verbindungen verziehlich sein, sollte aber bei Substanzen wie AgPF<sub>6</sub> („silver hexafluorophosphine“) nicht vorkommen. Der unkritische Umgang mit chemischen Begriffen zeigt sich auch an vielen anderen Stellen. Als Abgangsgruppe bei der Chelatringbildung werden Halogenwasserstoffe, Kohlenmonoxid wie auch der Benzylrest bezeichnet (S. 17); dabei ist der Begriff der „leaving group“ in der Organischen Chemie sauber definiert. Für die Decarbonylierung von Acyl- und Arylcarbonylkomplexen will der Autor gleich zwei Typen von „Eliminierungen“ erkennen (S. 23). Auf S. 25 wird der gleiche Reaktionstyp zur Chelatkomplexbildung unter den Überschriften „Insertions“ und „Condensations“ differenziert. Phospha-ne, Amine und Acetylaceton (gemeint ist wohl der Acetyl-acetonatligand) sind für ihn vergleichbar starke Donorliganden (S. 29).

Der Rezensent ist der Auffassung, daß der Titel des Buches nicht mehr zeitgemäß ist. Bähr unterscheidet in seiner Definition kovalente von koordinativen Bindungen. Mittlerweile weiß man, daß auch die sogenannten koordinativen Bindungen kovalenter Natur sind. Auch verführte der Begriff „intramolecular complex“ den Autor zur Formulierung des „intermolecular complex“. Hiermit ist nicht etwa ein ligandverbrückter Mehrkernkomplex gemeint, sondern z.B. eine einkernige Verbindung mit zwei terminalen  $\eta^1$ -Stickstoffliganden (S. 15, 57).

Wegen all dieser Unsauberkeiten – die Serie der Fehler ließe sich fortsetzen – ist es auf keinen Fall wünschenswert, daß „undergraduate students“ und „graduate students“ dieses Buch benutzen. Wegen der großen Spezialisierung ist dies auch kaum wahrscheinlich. Da blieben nur die „research workers“ als Zielgruppe dieses Buches übrig. Als Monographie im Sinne eines Lehrbuches ist es aus den erwähnten Gründen nicht geeignet. Will man sich in das Gebiet der „Metallorganischen Innerkomplexe“ einarbeiten, ist sicher das umfangreiche Literaturverzeichnis (ca. 1500 Zitate) als rascher Zugang zur Primärliteratur begrüßenswert. Entgegen der Ansicht des Autors weist es jedoch, besonders bei den Dreiringkomplexen, deutliche Lücken auf. Ein Nachschlagewerk über „Metallorganische

Innerkomplexe“ mit vollständig referierter Literatur bis Ende 1984 liegt also auch nicht vor. Angesichts der Mittelknappheit vieler Bibliotheken dürfte auf die Anschaffung dieses Buches ohne Schmerzen zu verzichten sein.

Lothar Weber [NB 784]  
Institut für Anorganische Chemie  
der Universität-Gesamthochschule Essen

**The Practice of Quantitative Gel Electrophoresis.** Von A. Chrambach. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985. XV, 265 S., geb. DM 110.00. – ISBN 3-527-26039-0

Um es vorweg zu nehmen: dies ist ein äußerst nützliches Buch. Allen, die Polyacrylamidgel-Elektrophorese (PAGE) bisher nur als analytisches Hilfsmittel benutzt haben, werden die Vorschriften von Weber und Osborn, Laemmli und O'Farrell ausgereicht haben, um ein- oder zweidimensionale Proteinmuster reproduzierbar hervorzubringen oder „scheinbare“ Molekulargewichte zu ermitteln. Das hier besprochene Buch beschreibt die Natriumdodecylsulfat(SDS)-PAGE allerdings nur als eine der möglichen Anwendungen der Gel-Elektrophorese. Nun weiß jeder, der Gele gießt, daß PAGE nicht mit Maizel oder Laemmli begann, aber ein Blick in die aktuellen Ausgaben biochemischer Journale läßt vermuten, daß andere als die oben erwähnten analytischen Formen der Gel-Elektrophorese einfach vergessen werden.

A. Chrambach versteht Gel-Elektrophorese als Einheit. Daher werden, wie im Vorwort betont, Polyacrylamidgel- und Agarosegel-Elektrophorese, Isotachophorese und Elektrofokussierung im Zusammenhang behandelt. Das Ziel ist, durch die differenzierte Anwendung der vielfältigen Möglichkeiten, Proteingemische durch Gele zu schicken, bestimmte Proteine/Proteinkomplexe gezielt zu isolieren. Dabei interessieren vor allem native Makromoleküle im Gegensatz zu den dissozierten Einzelproteinen, wie sie die SDS-PAGE untersucht. Der Begriff „quantitative“ Gel-Elektrophorese geht auf die Methodik zurück: Rationale Trennbedingungen sollen mit Hilfe von Computerprogrammen, die Ergebnisse der Theoretischen Physikalischen Chemie und der Statistik ausnutzen, gefunden werden. (Die Programme sind im Anhang aufgelistet, oder die Bezugsquelle ist im Text angegeben.) Ausführlich wird die Apparatur für die quantitative Elektrophorese beschrieben. Der Autor ist der Ansicht, daß bisher keine Firma ein Gerät anbietet, das alle Anforderungen, z. B. exakte Temperaturkontrolle und maximale Wärmeableitung, auch nur annähernd erfüllt; daher der Rat zum Selbstbau. Auf eine genaue Charakterisierung von Polyacrylamid und Agarose sowie deren Polymerisationsmechanismen und Gelierungseigenschaften folgt die Beschreibung der Vielfalt möglicher Puffersysteme. Dies führt zu einem detaillierten Plan, nach dem die „happiness conditions“ für das zu isolierende Protein bestimmt werden können. Das sind die Bedingungen, unter denen das Protein während des Laufs im nativen Zustand bleibt. Aus der Bestimmung der optimalen Konzentration und des Vernetzungsgrads des Trenngels sowie des jeweiligen pH-Werts resultiert mit Hilfe der Programme eine Entscheidung zur Fraktionierung durch PAGE, Elektrofokussierung oder Isotachophorese.

Das Buch ist klar gegliedert und mit sorgfältigem Register sowie umfangreichem Anhang versehen. Der Einstieg in ein zu bearbeitendes Problem ist über das lückenlose Inhaltsverzeichnis problemlos möglich. Durch die zahlreichen Querverweise sind notwendige Zusatzinformationen schnell und sicher zugänglich. Dieses Buch wird für den, der zum ersten Mal eine Gel-Elektrophorese durchführen