

- O. Ermer, *ibid.* 99 (1987) 912 bzw. 26 (1987) 931; d) B. Wehrle, H.-H. Limbach, M. Köcher, O. Ermer, E. Vogel, *ibid.* 99 (1987) 914 bzw. 26 (1987) 934; e) P. F. Aramendia, R. W. Redmond, S. Nonell, W. Schuster, S. E. Braslavsky, K. Schaffner, E. Vogel, *Photochem. Photobiol.* 44 (1986) 555; f) H. Ofir, A. Regev, H. Levanon, E. Vogel, M. Köcher, M. Balci, *J. Phys. Chem.* 91 (1987) 2686.
- [4] Vgl. hierzu den Verlust der peripheren cyclischen Delokalisation beim Übergang vom 1,4:7,10:13,16-Trioxido[18]annulen zur entsprechenden Iridiumverbindung: G. M. Badger, J. A. Elix, G. F. Lewis, *Aust. J. Chem.* 18 (1965) 70; *ibid.* 19 (1966) 1221.
- [5] Außer Tetraoxido[20]annulen **8** isolierte man geringe Mengen höherer makrocyclischer Produkte, von denen bisher das Hexaoxido[30]annulen identifiziert werden konnte.
- [6] R. Grigg, J. A. Knight, M. V. Sargent, *J. Chem. Soc. C* 1966, 976.
- [7] T. Mukaiyama, T. Sato, J. Hanna, *Chem. Lett.* 1973, 1041; J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4708; J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 405; D. Lenoir, *Synthesis* 1977, 553.
- [8] G. Schröder, J. F. M. Oth, *Tetrahedron Lett.* 1966, 4083; B. W. Metcalf, F. Sondheimer, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 6675; I. C. Calder, F. Sondheimer, *Chem. Commun.* 1966, 904.
- [9] a) H. Ogawa, M. Kubo, I. Tabushi, *Tetrahedron Lett.* 1973, 361; b) J. A. Elix, *Aust. J. Chem.* 22 (1969) 1951; c) D. Tanner, O. Wennerström, E. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1221; d) E. Vogel, U. Kürschner, H. Schmidkler, J. Lex, O. Wennerström, D. Tanner, U. Norinder, C. Krüger, *ibid.* 26 (1985) 3087; e) siehe auch E. Vogel, B. Neumann, W. Klug, H. Schmidkler, J. Lex, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1044; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1046.
- [10]  $C_{20}H_{14}N_4O_4$ ,  $F_p=270$  271°C, Kristalle aus Ether/Hexan; monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $Z=2$ ;  $a=9.926(2)$ ,  $b=4.855(1)$ ,  $c=15.507(3)$  Å,  $\beta=106.17(2)^\circ$ ;  $\rho_{\text{rel.}}=1.464$  g cm $^{-3}$ ; Intensitätsmessungen auf Vierkreisdiffraktometer [Raumtemperatur,  $\lambda_{Mo}=0.71069$  Å,  $\theta_{Mo}(\text{max})=27^\circ$ ]; Verfeinerung (C, O anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1369 Reflexen mit  $F_0>4\sigma(F_0)$ ;  $R=0.045$ ,  $R_s=0.048$  [17].
- [11] W. von E. Doering, L. H. Knox, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 3203.
- [12] **5** ist in nichtsaurem wäßrigem Medium unbeständig, da es als Oxonium-Ion relativ rasch vom Solvens nucleophil angegriffen wird, wobei bislang nicht aufgeklärte Produkte entstehen. Die Möglichkeit, **5** durch Alkylsubstitution gegenüber Wasser beständig machen zu können, wird untersucht. Vgl. hierzu die Stabilisierung des Pyrylium-Ions durch 2,4,6-Trialkylsubstitution: G. P. Ellis in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 3, Pergamon Press, Oxford 1984, S. 652.
- [13] M. J. Broadhurst, R. Grigg, A. W. Johnson, *J. Chem. Soc. C* 1971, 3681; A. W. Johnson in K. M. Smith (Hrsg.): *Porphyrins and Metalloporphyrins*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 729. Über Dioxaporphycene (als Salze), die aus den entsprechenden überbrückten [20]Annulen durch Zweielektronen-Oxidation erhältlich sind, wird demnächst berichtet.
- [14] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun:  $^{13}C$ -NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1984, S. 88; siehe hierzu auch B. Eliasson, U. Edlund, K. Müllen, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1986, 937.
- [15] Das Hydrogendifinitrat-Ion vermag im Kristall in zwei deutlich verschiedenen Konfigurationen aufzutreten. Die bei **5b** beobachtete Konfiguration mit coplanaren, über eine kurze Wasserstoffbrücke miteinander verbundenen Nitratgruppen, für die im Tetraphenylarsoniumhydrogendifinitrat ein Präzedenzfall existiert (B. D. Faithful, S. C. Wallwork, *Chem. Commun.* 1967, 1211), scheint die Ausnahme zu sein. In den meisten Fällen liegt eine Konfiguration vor, in der vier Sauerstoffatome von zwei Nitratgruppen ein verzerrtes Tetraeder um das verbrückende Wasserstoffatom bilden: J. Roziere, M.-T. Roziere-Bories, J. M. Williams, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 2490; weitere Beispiele siehe dort.
- [16]  $C_{20}H_{14}N_4O_4$ , Zers. oberhalb 270°C, Kristalle aus 65proz.  $HNO_3$ ; triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $Z=1$ ;  $a=8.097(2)$ ,  $b=8.707(2)$ ,  $c=9.365(2)$  Å,  $\alpha=73.18(2)$ ,  $\beta=89.81(2)$ ,  $\gamma=66.32(2)^\circ$ ;  $\rho_{\text{rel.}}=1.638$  g cm $^{-3}$ ; Meßbedingungen wie für **8**, Verfeinerung (C, N, O anisotrop, H isotrop) unter Berücksichtigung von 1889 Reflexen mit  $F_0>4\sigma(F_0)$ ;  $R=0.032$ ,  $R_s=0.044$  [17].
- [17] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52871, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

## NEUE BÜCHER

### Organische Chemie – farbig und gut

**Organic Chemistry.** Von K. P. C. Vollhardt. W. H. Freeman, Oxford 1987. XXII, 1275 S. + Index, Paperback £ 18.95/geb. £ 49.95. – ISBN 0-7167-1915-0/0-7167-1786-1

Das von einem kompetenten Autor verfaßte Lehrbuch dokumentiert den unermesslichen Vorteil einer Erstauflage, bei der im Gegensatz zu Überarbeitungen etablierter Lehrbücher keine veralteten Konzepte in die Jahre gekommener Vorgänger mitgeschleppt werden müssen. So werden moderne organisch-chemische Terminologie und Methodik (wie beispielsweise stereoselektive Synthese, Retrosynthese) sowie instrumentelle Analytik ( $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR) adäquat präsentiert und nicht in Vorhandenes eingezwängt. Die Stoffauswahl ist zudem zwangsläufig auf dem aktuellen Stand, denn schließlich mußte nicht abgespeckt und entrümpt werden. Der hier gewählte Aufbau nach funktionellen Gruppen und ihren Reaktionen hat sich wohl letztlich als besonders sinnvoll erwiesen und ist zu begrüßen. In den einzelnen Kapiteln wird zunächst die Nomenklatur der Stoffklassen behandelt, es folgen Struktur und physikalische Eigenschaften; anschließend werden Reaktionen und Mechanismen nebeneinander diskutiert. Jedes Kapitel enthält eine Zusammenfassung der wichtigsten Ergebnisse. Art und Auswahl der Übungsaufgaben entsprechen modernstem Standard.

Der aufwendige Vierfarbendruck, auf dessen hohen di-

daktischen Wert der Autor mit Stolz verweist („learning simplified by the use of color“), erscheint in der Tat ge-rechtfertigt. So werden z. B. Nucleophile rot, Elektrophile blau und Radikale sowie Abgangsgruppen grün wiedergegeben, wodurch die Herkunft einzelner Fragmente eines neuen Moleküls auf einen Blick erkennbar wird. In der Stereochemie kennzeichnet Farbe die Reihenfolge der Substituenten nach den Cahn-Ingold-Prelog-Regeln, und in der Spektroskopie wird die Zuordnung einzelner in einer bestimmten Farbe wiedergegebener Signale zu den zugehörigen Molekülfragmenten gleicher Farbe offenkundig. Daß durch die konsequente Nutzung von Farbe nicht immer der Gefahr begegnet werden konnte, zu „bunt“ zu werden (vgl. S. 272 oder 1041), sollte angesichts der unbestreitbaren Vorteile des Verfahrens hingenommen werden. Das Schriftbild ist klar und die Formelbilder sind großzügig angelegt, was ebenfalls von vorbildlichem didaktischem Wert ist. Die sorgfältige (computerunterstützte?) Bearbeitung macht es schwer, Druckfehler nachzuweisen, was bei der Qualität des Werkes ohnehin kleinlich wäre.

Hervorragend ist die Präsentation der Spektroskopie, was sowohl die Einführung in die physikalischen Grundlagen als auch die Anwendung in der Organischen Chemie mit der reichhaltigen Wiedergabe erstklassiger Spektren einschließt. Inwieweit die Abbildung eines kommerziellen (NMR-)Spektrometers, das immer nur eine „black box“ sein kann – selbstverständlich mit einer bildschönen Assi-

stentin „geschmückt“ - zum Verständnis beiträgt, wird wohl das Geheimnis des Autors bleiben.

Beispiele für Ungenauigkeiten, die sich jedoch in Grenzen halten: Die Chlorophyll-Formel (S. 1040) ist falsch – wie übrigens auch im „Streitwieser/Heathcock“. Enantiomereneine Aminosäuren sind nicht nur durch Racematspaltung und enzymatisch (S. 1240f.), sondern selbstverständlich auch durch enantioselektive Synthese zugänglich. Die 95proz. photochemische Umsetzung des Norbornadiens (S. 594) bedarf eines Sensibilisators, das sollte erwähnt werden. Bei der schönen Photoreaktion in Matrix-isolationstechnik (S. 1164) hätte man besser ein Ausgangsmaterial formulieren sollen, aus dem bei der Bestrahlung kein das entstehende Cyclobutadien komplexierendes  $\text{CO}_2$  freigesetzt wird. Oder sind das nur Spitzfindigkeiten? Aus dem Streben nach Vollständigkeit resultieren zuweilen kaum kommentierte Formeldarstellungen komplexer Reaktionen wie etwa die von Squalen zum Steroidsystem (S. 492) oder die der Biolumineszenz (S. 329/330); das ist des Guten zuviel und für den Lernenden kaum nachvollziehbar.

Die Einteilung einiger Kapitel und die gewählten Überschriften bedürfen eines Kommentars: Es ist schon kurios, wenn Kapitel 2 überschrieben ist mit „Molecules Lacking Functional Groups“ und wenn dann das anschließende Unterkapitel die funktionelle Gruppe definiert. In der Überschrift des Kapitels 17 werden Carbonsäuren mit der Einführung der keinesfalls auf Carbonsäuren begrenzten IR-Spektroskopie, in der des Kapitels 18 werden Derivate der Carbonsäuren mit der ebenfalls allgemeinen Einführung der Massenspektrometrie zusammengepreßt. Sicher wären diese spektroskopischen Methoden im der NMR-Spektroskopie vorbehalteten Kapitel 10 besser aufgehoben. Da verfängt auch das Argument nicht „...at strategic points throughout the book, the important spectroscopic techniques ... are introduced.“ Es wird nämlich kaum einen Leser geben, der (selbst) dieses Buch wie einen Krimi, beginnend mit Seite 1 bis zur Seite 1275 verschlingt.

Was kommt in einem Werk dieses Umfangs zu kurz? Bei der Beschreibung der elektrocyclischen Reaktionen wird zwar auf *conrotatorische* und *disrotatorische* Bewegungen verwiesen; es wird aber lediglich als „curious“ apostrophiert, daß die Stereochemie korrespondierender photochemischer und thermischer Reaktionen entgegengesetzt ist; Orbitalsymmetrie-Vorstellungen werden nicht erklärt, sondern es wird auf die weiterführende Literatur verwiesen. Die Beschreibung der Aromatizität im Hückel-Bild ist recht unübersichtlich und wirkt lustlos verstreut. Wünschenswert wäre die Einbindung der für den Organiker doch so hilfreichen mnemotechnischen Verfahren von *Frost/Musulin* (für Hückel-Arene) und von *Zimmermann* (für Möbius-Arene) gewesen. Im gleichen Atemzug muß jedoch die detaillierte Behandlung der aromatischen Substitution und der spektroskopischen Charakteristika der Aromatizität (UV, IR, NMR) als besonders gelungen hervorgehoben werden. Aus der Sicht des Organikers hätte man sich über die erfreuliche und angemessene Berücksichtigung der Naturstoffchemie hinaus auch die Erörterung biochemischer Fragestellungen (Photosynthese, Atmungskette) gewünscht. Dies nicht nur, weil solche Materie heute zum Prüfungsstoff gehört, sondern insbesondere auch, weil das Fach Organische Chemie künftig die Biochemie (wieder) viel stärker einbinden sollte.

Wünsche nach Erweiterungen müssen fairerweise mit Streichungsvorschlägen einhergehen: Vermutlich mit dem Ziel, auch Nebenfächler anzusprechen oder auch wegen des anders strukturierten amerikanischen Bildungssystems beginnen einige Kapitel auf einem erstaunlich niedrigen Niveau (Beispiele finden sich in der Stereochemie oder bei

der Einführung der NMR-Spektroskopie: „...discrete spin packets ... which are also called quanta of energy“), erreichen aber bald das richtige Maß an Tiefgang. Hier wie auch durch Verzicht auf manch' Allgemeine Chemie könnte durch Anheben des Eingangsniveaus gekürzt werden, denn dieses Buch ist nach Anspruch, Inhalt und Umfang ohnehin für Nebenfächler ungeeignet.

Neben diesen kritischen Anmerkungen, die zum Teil auch Ansichtssache sein mögen, nun noch zwei Ärgernisse: 1) Es ist völlig unverständlich, warum in einem grundsätzlich neuen und schließlich für die 90er Jahre geschriebenen Lehrbuch nicht konsequent die seit Anfang der 70er Jahre etablierten SI-Einheiten (z. B.  $\text{kJ/mol}$  anstelle von  $\text{kcal/mol}$ ) verwendet werden. In manchen Monographien wird es heute schon für überflüssig gehalten, die  $\text{kcal/mol}$ -Einheit überhaupt noch in Klammern hinter die  $\text{kJ/mol}$  zu setzen, was aber wohl immer noch angezeigt ist, da die ältere Generation sicherlich weiter in  $\text{kcal}$  denkt. 2) Nur kovalente Bindungen in Strichform, „einsame Elektronenpaare“ jedoch als Doppelpunkte darzustellen, ist zumindest in der Organischen Chemie unüblich<sup>[\*]</sup> und auch unbegründet, da auch diese Elektronen spingepaart sind. Punkte für Elektronen wirken mitunter geradezu störend, siehe z. B. die Formeln der 1,2-Diketone auf S. 1008 oben (S. 16: „The writing of electron-dot structures can be cumbersome...“ ist im Text zwar anders gemeint, dennoch: wie wahr!).

Die angesprochenen Kritikpunkte sollen den ausgezeichneten Gesamteindruck dieses Werkes nicht schmälern, sondern Denkanstöße für eine spätere Neuauflage sein. Es verdient die Note *ausgezeichnet*, und wenn ein neues Lehrbuch nur dann eine Existenzberechtigung hat, wenn es besser ist als alle Vorgänger, dann ist der „Vollhardt“ nach Ansicht des Rezessenten diesem Ziel sehr nahe! Man wünscht diesem Lehrbuch eine möglichst schnelle Übersetzung ins Deutsche, auch wenn man vom heutigen Chemiker/Chemiestudenten angemessene Englischkenntnisse erwarten darf. Mit dem „Vollhardt“ kommt der Student auf vielen Gebieten über das Vordiplom hinaus bis zum Diplom.

Harry Kureck [NB 895]  
Institut für Organische Chemie  
der Freien Universität Berlin

PS: „Study guide“, „solutions manual“ und Overhead-Folien waren leider noch nicht verfügbar.

[\*] Anmerkung der Redaktion: Nicht in der ANGEWANDTE CHEMIE: Um Verwechslungen mit negativen Ladungen zu vermeiden, werden auch in dieser Zeitschrift einsame Elektronenpaare als Doppelpunkte wieder gegeben – ein Punkt, der allerdings immer wieder für Diskussionen sorgt.

**Solid-State Chemistry: Techniques.** Herausgegeben von A. K. Cheetham und P. Day. Clarendon Press, Oxford 1987. XIV, 393 S., geb. £ 35.00. – ISBN 0-19-855165-7  
Der erste Band („Techniques“) einer auf zwei Bände angelegten Beschreibung (Band 2 „Compounds“ ist geplant) des „Faches“ Solid State Chemistry ist nun erschienen. Das Werk, herausgegeben von zwei Experten aus Oxford, will eine Lücke füllen. Es wendet sich an „final-year undergraduates“ und „first-year graduates“, die sich zum ersten Mal mit der Festkörperchemie auseinandersetzen. Für (bundes-)deutsche Verhältnisse, den Willen zu einer (Grund-)Ausbildung in der Festkörperchemie vorausgesetzt, gehört das Werk wohl in die Hände des Fortgeschrittenen.