

Arbeitsvorschrift

3a: Zu einer Lösung von 3.18 g (9.63 mmol.) 1 in 200 mL Pentan tropft man bei 0 °C 1.85 g (9.63 mmol.) 2a. Das Kühlbad wird entfernt und die Lösung 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Dann filtriert man das ausgefallene, rote, mikrokristalline Pulver ab. 3.5 g (81%) 3a nach zweimaligem Waschen mit 10 mL Pentan und Trocknen bei 10⁻³ Torr; Zers. bei ca. 50 °C.

Analog erhält man aus 0.48 g (1.45 mmol) 1 und 0.2 g (1.5 mmol) 2b 0.4 g (72%) 3b (Zers. bei ca. 50 °C).

Eingegangen am 9. November 1988 [Z 3043]

CAS-Registry-Nummern:

1: 95936-00-8 / 2a: 22825-21-4 / 2b: 65051-83-4 / 2c: 3907-06-0 / 3a: 119747-43-2 / 3b: 119747-44-3 / 3c: 119747-46-5 / 4: 119747-47-6 / 5: 119747-45-4 / 6: 107453-01-0 / 7: 119747-48-7 / 8: 119747-49-8 / 9: 119747-50-1.

- [1] K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. F. Cannizzo, L. E. Clawson, S. Ho, J. D. Meinhart, D. Strauss, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1733.
- [2] J. R. Stille, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 1664.
- [3] a) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, D. W. Overall, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5074; b) D. A. Strauss, R. H. Grubbs, *J. Mol. Catal.* 28 (1975) 9.
- [4] a) L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 733; b) T. M. Swager, R. H. Grubbs, *ibid.* 109 (1987) 894.
- [5] F. W. Hartner, Jr., J. Schwartz, S. M. Clift, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 640.
- [6] B. J. van Heisteg, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Organomet. Chem.* 310 (1986) C 25.
- [7] S. L. Buchwald, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5490.

- [8] L. R. Gilliom, R. H. Grubbs, *Organometallics* 5 (1986) 721.
- [9] P. Binger, *Synthesis* 1974, 190.
- [10] L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, U. Thewalt, B. Wolf, *Angew. Chem.* 97 (1985) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 394.
- [11] Übersicht: P. Binger, H. M. Büch, *Top. Curr. Chem.* 135 (1987) 79.
- [12] a) S. L. Buchwald, B. T. Watson, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 2544; b) P. Binger, P. Müller, R. Benn, A. Rufińska, B. Gabor, C. Krüger, P. Betz, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [13] Spektroskopische Daten [Bezifferung wie in Gl. (a)]: 3a: ³¹P-NMR (81 MHz, [D₈]THF, H₃PO₄ ext.): δ = 11.50 (s). - ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF): δ = 12.54 (dd, J_{1,2} = 14.5, J_{PH} = 7.0 Hz, 1-H), 8.32 (dd, J_{PH} = 3.5 Hz, 2-H), 5.58 (d, J_{PH} = 2.5 Hz, Cp-H), 5.40 (d, J_{PH} = 2.5 Hz, Cp-H), 1.16 (d, J_{PH} = 6.5 Hz, 4-H), 7.19 (m), 6.91 (d)(R, R'). - ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]THF): δ = 285.6 (J_{CH} = 121, J_{CP} = 28.8 Hz, C-1), 142.3 (J_{CH} = 145, J_{CP} = 8.2 Hz, C-2), 113.0 (J_{CP} = 10.7 Hz, C-3), 19.1 (J_{CH} = 129, J_{CP} = 18.2 Hz, C-4), 103.3 (J_{CH} = 171 Hz, Cp-C), 102.7 (J_{CP} = 171 Hz, Cp-C). - 3b: ³¹P-NMR (81 MHz, [D₈]THF, H₃PO₄ ext.): δ = 12.46 (s). - ¹H-NMR (200 MHz, [D₈]THF): δ = 12.93 (dd, J_{1,2} = 14.2, J_{PH} = 7.4 Hz, 1-H), 8.26 (dd, J_{PH} = 2.6 Hz, 2-H), 1.79 (d, J_{PH} = 4.1 Hz, R), 1.17 (d, J_{PH} = 6.7 Hz, 4-H), 5.55 (d, J_{PH} = 2.4 Hz, Cp-H), 5.53 (d, J_{PH} = 2.4 Hz, Cp-H), 7.38 (m), 7.15 (m), 6.90 (d)(R'). - ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₈]THF): δ = 284.1 (J_{CH} = 120, J_{CP} = 29.7 Hz, C-1), 142.6 (J_{CH} = 143, J_{CP} = 8.2 Hz, C-2), 104.8 (J_{CP} = 10.1 Hz, C-3), 15.3 (J_{CH} = 126, J_{CP} = 3.0 Hz, R), 19.4 (J_{CH} = 129, J_{CP} = 18.3 Hz, C-4), 103.0 (J_{CH} = 171 Hz, Cp-C), 102.4 (J_{CH} = 172 Hz, Cp-C).
- [14] a) P. Binger, J. McMeeking, H. Schäfer, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1551; b) P. Binger, B. Biedenbach, *ibid.* 120 (1987) 601.
- [15] a) J. Klimes, E. Weiss, *Angew. Chem.* 94 (1982) 207; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 205; b) T. Valéri, F. Meier, E. Weiss, *Chem. Ber.* 121 (1988) 1093.
- [16] N. A. Grabowski, R. P. Hughes, B. S. Jaynes, A. L. Rheingold, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1694.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Two-Dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity. A Chemist's Guide to Experiment, Selection, Performance, and Interpretation. Von G. E. Martin und A. S. Zektzer. VCH Verlagsgesellschaft Weinheim/VCH Publishers, New York 1988. XVIII, 508 S., geb. DM 126.00.—ISBN 3-527-26858-8/0-89573-703-5

Angesichts der Flut von Büchern über zweidimensionale NMR-Spektroskopie der letzten Monate und Jahre stellt sich bei jedem neuen Buch die Frage nach dem speziellen Profil, der gewählten Thematik und der angesprochenen Leserschaft. Das von der VCH Verlagsgesellschaft herausgebrachte Buch "Two Dimensional NMR Methods for Establishing Molecular Connectivity" von G. E. Martin und A. S. Zektzer zeigt dieses besondere Profil in der Tat. Es speziali-

siert sich auf einen klar umrissenen Themenbereich und gibt eine sehr detaillierte Beschreibung zweidimensionaler gepulster NMR-Methoden zur Darstellung von Konnektivitäten der zwei Elemente Wasserstoff und Kohlenstoff mit dem Schwerpunkt der Anwendung auf organischen Naturstoffen mit relativen Molekülmassen kleiner als 1000. NMR-spektroskopische Konnektivitätsinformation ist in der Sprache des Chemikers Information über die Konstitution von Verbindungen. Dementsprechend werden Fragen nach der Stereochemie oder der Konformation von Verbindungen völlig ausgeklammert. Folgerichtig kommen Methoden zur Messung strukturrelevanter NMR-Parameter wie Kopplungs- konstanten oder Kreuzrelaxationsraten nicht vor.

Das Buch ist klar gegliedert in sieben Kapitel. In der Einleitung werden die Prinzipien der 2D-NMR-Spektroskopie kurz dargestellt, und praktische Hinweise zur Verarbeitung der Daten, zur Präsentation der Spektren und zur Planung von Experimenten (Pulsbestimmung) werden gegeben. Das 2. Kapitel ist H-H-Konnektivitäten gewidmet und umfaßt eine ausführliche Schilderung des COSY-Experiments und sechs seiner Varianten. Multiquanten-NMR-Spektroskopie bildet den Abschluß des Kapitels. In Kapitel 3 werden Methoden zur Bestimmung von H-C-Konnektivitäten vorgestellt. Eine vollständige Aufzählung von den ersten selektiven SPT-Experimenten bis hin zu den heute empfindlichsten ¹H-detektierten Pulssequenzen wird gegeben. Kapitel 4 ist Relayed-Experimenten gewidmet und umfaßt homo- und heteronucleare Einfach- und Mehrfach-Relayed-Experimente sowie das verwandte TOCSY-Experiment. Im Kapitel 5 werden schließlich ¹³C-¹³C-Konnektivitäten mit großem Gewicht auf dem INADEQUATE-Experiment abgehandelt. Auch die neuesten ¹H-detektierten Varianten kommen vor. Kapitel 6 schließlich präsentiert spektroskopische Probleme

bei der Strukturaufklärung organischer Moleküle; Lösungen werden im Kapitel 7 geliefert.

Das Hauptgewicht des Buches liegt auf den etwa 50 besprochenen Pulssequenzen. Dabei kommt den Autoren ein exzellerter Überblick über die Literatur zustatten, der sich in den ausführlichen Literaturzitaten nicht nur der ersten Veröffentlichung einer Sequenz und ihrer später eingeführten Modifikationen, sondern auch vieler in der Literatur erschienener Anwendungen niederschlägt. Die Autoren geben experimentelle Details an, die sie, wovon die große Zahl der abgebildeten Spektren zeugt, selbst ausprobiert und für gut befunden haben. Anhand von Spektren derselben Verbindung, die mit verschiedenen Meßmethoden aufgenommen wurden, wird der Informationsgehalt der einzelnen Methoden oft vergleichend diskutiert. Dabei werden für den Benutzer wertvolle Vor- und Nachteile der Verfahren herausgearbeitet. Die Beschreibung der Pulssequenzen geht bis zur expliziten Angabe von Phasencyclen, die allerdings leider zum Teil fehlerhaft sind. Vor einer allzu kritiklosen Implementierung von Pulssequenzen und Phasencyclen muß daher gewarnt werden, und ein Vergleich mit der Originalliteratur wird empfohlen.

Ein solides theoretisches Verständnis der Pulssequenzen strebt das Buch absichtlich nicht an, und der mit der „Spin-gymnastik“ nicht vertraute Leser wird stellenweise Verständnisschwierigkeiten haben. So ist es unvermeidbar, daß gewisse Ausdrücke, wie etwa „passiver Transfer“ zwar benutzt werden, aber ungeklärt bleiben.

Ein wesentliches Merkmal des Buches sind die zahlreichen Abbildungen, die die vorgestellten Techniken illustrieren. Unverständlich ist die karge und häufig unleserliche Beschriftung der Spektren, die die Suche nach im Text beschriebenen spektralen Details oft mühevoll gestaltet. Die schlechte Qualität und die oft mickrige Größe der Abbildungen macht sich besonders schmerzlich in den Kapiteln 6 und 7 mit den spektroskopischen Problemen bemerkbar. Dort liegt es zum Teil an in den Spektren fehlenden Kreuzsignalen, daß eine Lektüre der Lösungen unvermeidlich ist.

Zusammenfassend kann man sagen, daß das vorliegende Buch mit einer ausführlichen, exzellent recherchierten und unvoreingenommenen Darstellung von 2D-NMR-Methoden zur Konstitutionsbestimmung aufwartet. Hinweise für das Planen der Experimente und das Auswerten der Spektren sind für den Praktiker sehr hilfreich. Dies wird an interessanten Beispielen aus der Naturstoffchemie gezeigt. Die mitunter nicht optimale Qualität der Abbildungen und die angesichts der Fülle des präsentierten Materials wohl unvermeidlichen Fehler verzeiht man gern.

Christian Griesinger [NB 965]

Laboratorium für Physikalische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule,
Zürich (Schweiz)

The Chemistry of the Quinonoid Compounds. Vol. 2. Part 1 und 2. Herausgegeben von S. Patai und Z. Rappoport. Wiley, Chichester 1987. Part 1: XIV, S. 1–878, geb. £ 175.00. – ISBN 0-471-91285-9; Part 2: XIV, S. 879–1711, geb. £ 175.00. – ISBN 0-471-91914-4 (Beide Bände zusammen £ 325.00. – ISBN 0-471-91916-0)

Der erste „Patai“ über Chinone (Vol. 1) ist 1974 erschienen. Danach wurde die präparative Chinonchemie im „Houben-Weyl“ 1977 und 1979 dargestellt, während die natürlich vorkommenden Chinone erst kürzlich in Band 3 des „Thomson“ zusammengefaßt wurden. Somit liegt nach fast 15 Jahren endlich wieder ein Übersichtswerk vor, das die breite

Vielfalt der Chemie chinoider Systeme behandelt. Dieser neue „Patai“ ist zeitgemäß und nützlich für alle, die sich in Forschung und Lehre mit Chinonen beschäftigen.

Kapitel 1 bietet eine aktualisierte Einführung in die Theoretische Chemie (Orbitalberechnungen, Spektroskopie, Reaktivität) von einfachen Chinonen, Chinomethanen, Chinoniminen und Thiochinonen. Die folgenden drei Kapitel widmen sich der Analytischen Chemie. Das erste enthält eine Fülle von Literaturhinweisen zur NMR-, IR- und UV/VIS-Spektroskopie sowie zu chromatographischen und elektrochemischen Methoden. Leider wird zu wenig auf die Resultate eingegangen, so daß Kapitel 2 wenig informativ bleibt. Einige grundlegende Arbeiten zur ESR/ENDOR-Spektroskopie, zum Beispiel von Sealy et al., sind offenbar übersehen worden. Kapitel 3 enthält zahlreiche Daten zur Elektronenstoßionisations-Massenspektrometrie von Anthrachinonen, während Kapitel 4 mit der Abhandlung chiroptischer Eigenschaften (ORD und CD) von chiralen Chinonen eine gute Informationsquelle vor allem für den Naturstoffchemiker ist.

Die Physikalische Chemie von Chinonen wird in fünf Kapiteln behandelt. Die enorme Entwicklung auf dem Gebiet der Photoelektronen-Spektroskopie spiegelt sich in Kapitel 5 wider, das nach der Diskussion von quantenchemischen Berechnungen eine ausführliche Tabelle der Ergebnisse enthält. Dabei sind auch Drei-, Vier- und Fünfring-Verbindungen sowie Heterochinoide berücksichtigt. Kapitel 6 befaßt sich etwas spezieller mit der Photo-, Thermo- und Piezochromie von Bianthrone und Bianthrylidinen, während Kapitel 7 der Chemilumineszenz gewidmet ist. Die Elektrochemie wird informativ und umfassend in Kapitel 12 dargestellt. Eine ebenfalls sehr gute Abhandlung über Reaktionen und spektroskopische Eigenschaften von radikalischen Spezies ist in Kapitel 14 enthalten, wobei auch einige biochemisch wichtige Chinoide erwähnt sind.

Die beeindruckenden Fortschritte auf dem Gebiet der Synthese chinoider Verbindungen werden in Kapitel 8 unter Berücksichtigung von weit über 500 Literaturzitaten auf 162 Seiten zusammengefaßt. Der Stoff ist nach Methoden in Abschnitte über Oxidationen, Anellierungen sowie Cyclisierungen und Kondensationen gegliedert und berücksichtigt die Metallorganische Chemie. Der Schutzgruppenchemie ist ein kurzer Abschnitt über silylierte Chinon-Derivate gewidmet. Ein Drittel des Kapitels befaßt sich mit Synthesen chinoider Naturstoffe. Dabei handelt es sich um eine teilweise Wiederholung der zuvor dargestellten Methoden. Dennoch ist auch dieser Abschnitt äußerst informativ.

Das andere große präparativ orientierte Kapitel (182 Seiten, fast 800 Zitate) beschreibt die Verwendung von Chinonen in der Synthese (Kapitel 11). Hier wird über nucleophile vinylogen Additionen, Reaktionen an der Carbonylgruppe, Alkylierungen, Cycloadditionen, Arylierungen und Substitutionen referiert. Dabei tauchen immer wieder Beispiele für die Verwendung von Chinonen in Synthesen von Heterocyclen auf. Der biochemisch interessierte Leser findet viele Hinweise auf analoge Reaktionen in biologischen Systemen.

Die präparative und mechanistische Photochemie wird in Kapitel 13 ausführlich behandelt. Die übersichtliche Darstellung von Photoreduktionen, -additionen und -substitutionen sowie unimolekularen Reaktionen ist durch zahlreiche Tabellen ergänzt. Recht speziell ist dagegen Kapitel 23 über Chinone als Oxidantien und Dehydrierungsreagentien abgefaßt, wobei fast ausschließlich DDQ erwähnt wird. Da dieses jedoch eine Vielzahl von neuen, präparativ wertvollen allylischen und benzylischen Oxidationen ermöglicht, ist auch diese Übersicht willkommen.

Die Bedeutung der Herstellung isotopenmarkierter Chinone für mechanistische und biosynthetische Untersuchun-