

- ratur gebracht. Lösungsmittel und Spuren von überschüssigem **2b** werden im Vakuum entfernt. Der verbleibende farblose, kristalline Rückstand wird aus wenig Hexan umkristallisiert, Ausbeute an **3b** 2.75 g (97%); Zers. 50 °C. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ (¹H) [J(²⁰⁷Pb¹H)] = 0.88 [26.5] s, (6H; PbMe₂), 1.23 m, 1.29 d, 1.35 d (14H; BiPr₂), 1.46 [10.0] s (3H; ≡C–Me), 1.86 [218.5] s (3H; =C–Me), 2.87 [30.0] sept, 1.39 [12.4] d (7H; =C–iPr). δ (²⁰⁷Pb)/δ (¹¹B) **3c**: 751.0/– 8.2; **3d**: 715.0/– 3.1; **3e**: 632.0/– 3.2; **3f**: 668.0/– 5.7.
- [9] Röntgenstrukturanalyse von **3b** bei 110 K: monoklin, *P*2₁/*n*, *a* = 8.961 (2), *b* = 15.065 (2), *c* = 14.328 (2) Å, β = 103.78 (1)°, *V* = 1878.7 (5) Å³, *Z* = 4, ρ_{ber} = 1.610 g cm^{–3}, μ = 90.4 cm^{–1}, MoKα-Strahlung (Graphit-Monochromator); 4286 unabhängige Intensitäten, davon 3766 mit *F*₀ ≥ 4 · σ(*F*₀), 2° ≤ 2θ ≤ 55°, empirische Absorptionskorrektur, min./max. Transmission 0.45/1.00, 221 Parameter, *R* = 0.040, *R*_w = 0.038. – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturanalyse können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54078, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] a) H. Klusik, C. Pucs, A. Berndt, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1042; b) R. J. Binnewirtz, H. Klingenberg, R. Welte, P. Paetzold, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1271.
- [11] a) R. Köster, *Pure Appl. Chem.* 49 (1977) 765; b) A. Pelter, *Chem. Soc. Rev.* 11 (1982) 191; c) A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 178; d) K. K. Wang, K.-H. Chu, Y. Lin, J.-H. Chen, *Tetrahedron* 45 (1989) 1105.
- [12] B. Wrackmeyer, K. Horchler, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 22, im Druck.
- [13] a) B. Wrackmeyer, R. Köster in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, Band XIII/3c, 4. Aufl., Thieme, Stuttgart 1984, S. 377–611; b) B. Wrackmeyer, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 20 (1988) 61.
- [14] 75.5 MHz-¹³C- und 62.8 MHz-²⁰⁷Pb-CP/MAS-NMR-Spektren (Bruker MSL 300) von **3b**; wir danken Frau Dr. A. Sebold für die Messungen.
- [15] a) **6**: Nach 12 h bei Raumtemperatur in Hexan erhält man aus **3b** und Methanol (im Verhältnis 1/1.5) nach Entfernen aller flüchtiger Anteile **6** als farblosen Feststoff (Zers. 82 °C). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ (¹H) [J(²⁰⁷Pb¹H)] = 0.87 [33.5] s (6H; PbMe₂), 1.05 m, 1.09 d (14H; BiPr₂), 2.02 [204.7] s (3H; =C–Me), 2.79 sept, 1.26 [10.0] d (7H; =C–iPr), 3.20 [6.2] s (3H; OMe); b) **7**: Hält man eine Lösung von **3b** in Hexan 4 h bei 65 °C, entsteht eine gelbliche trübe Lösung und Blei. Nach Filtration und Entfernen des Lösungsmittels und flüchtiger Anteile im Vakuum bleibt ein gelbes Öl, das zu etwa 85% aus **7** besteht (Rest: nicht identifizierte organische Produkte). ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ (¹H) [J(²⁰⁷Pb¹H)] = 0.78 [56.0] br s (6H; PbMe₂), 1.70 sept, 1.08 d (7H; BiPr₂), 2.22 [94.3] s (6H; =C–Me), 2.84 [7.2] sept, 1.21 [4.1] d (14H; =C–iPr); c) **8**: Wird eine Lösung von **3b** in Hexan in Gegenwart von **2b** im Überschuß 24 h bei Raumtemperatur gerührt, entsteht quantitativ **8**, das nach Entfernen aller flüchtiger Komponenten als ölige farblose Flüssigkeit anfällt. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ (¹H) [J(²⁰⁷Pb¹H)] = 0.63 [46.3] s (6H; PbMe₂), 1.41 sept, 1.09 d (28H; BiPr₂), 2.19 [102.0] s (6H; =C–Me), 2.60 sept, 1.08 d (14H; =C–iPr).
- [16] a) L. Killian, B. Wrackmeyer, *J. Organomet. Chem.* 148 (1978) 137; b) *ibid.* 153 (1978) 153; c) S. Kersch, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1037.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 11 61, 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.

Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Band E 13, Teil 1 und 2: Organische Peroxo-Verbindungen. 4. Auflage. Herausgegeben von H. Kropf. Thieme, Stuttgart 1988. Teil 1. XLIV, S. 1–990, geb., ISBN 3-13-218304-0; Teil 2: XX, S. 991–1768, geb., ISBN 3-13-218304-0; Preis für Teil 1 und 2: DM 2200.00 (Subskriptions- und Vorbestellpreis: DM 1980.00)

Die vierte Auflage des „Houben-Weyl“ begann im Jahr 1952 mit Band VIII und dem Artikel „Herstellung und Umwandlung von Peroxyden“ von R. Criegee. Was damals von einem Autor auf 74 Seiten zusammengefaßt werden konnte, ist jetzt zu einem zweibändigen Werk angewachsen, dessen Inhaltsverzeichnis allein 57 Seiten umfaßt. Interessant ist in diesem Zusammenhang das Vorwort von E. Müller in Band VIII: „Wir planen, das neue Werk mit etwa 14 Bänden zu je 700 Seiten im Laufe von 4 Jahren abzuschließen“. Daraus wurden 67 Bände in 34 Jahren, Register- und Erweiterungsbände noch gar nicht mitgerechnet.

Trotz der großen Zahl von 30 Autoren, die zu Band E 13 Beiträge geleistet haben, ist es dem Herausgeber H. Kropf gelungen, ein sehr einheitliches Erscheinungsbild zu erreichen, das dem hohen Niveau dieses Standardwerkes angemessen ist. Lobenswert ist auch die Aktualität der neuen Bände: Literatur wurde bis 1987 erfaßt, einige Zitate stammen sogar aus dem Jahr 1988 (Erscheinungstermin 1.12.1988). Die Nomenklatur entspricht weitgehend den IUPAC-Regeln, und neben den SI-Einheiten für physikalische Daten findet man teilweise auch ältere Einheiten mitaufgeführt. Dies führt zu einem unnötigen Aufblähen von Tabellen, wenn z. B. alle Zahlenwerte sowohl in kJ als auch in kcal (in Klammern) angegeben werden. Da Druckangaben in kPa bei Destillationen vermutlich häufig wegen falscher Umrechnung in gängigere Einheiten zu Siedeverzügen oder sonstigen Unglücken führen könnten, wurden alle Werte auch noch in Torr angegeben (diesmal aber die SI-Einheit kPa in Klammern).

Der Aufbau der Bände entspricht weitgehend dem gewohnten Erscheinungsbild des „Houben-Weyl“. Der umfangreichere erste Band enthält ein einführendes Kapitel und die Herstellungsmethoden (Teil A), Umwandlung (Teil B), Peroxo-Verbindungen als Reagentien (Teil C) und Analytik (Teil D) findet man im zweiten Band. Abgerundet wird das Ganze durch einen allgemeinen Teil (Systematik, Struktur, thermochemische Daten, natürliches Vorkommen, Sicherheitsmaßnahmen und Toxikologie), der Teil A vorangestellt ist, und ein umfangreiches Register am Ende von Band 2.

Die im einleitenden Kapitel beschriebene Systematik der Peroxo-Verbindungen ist bis zu einem gewissen Grad willkürlich. Peroxo-Verbindungen enthalten danach die charakteristische Gruppe –O–O–, die bei den organischen Peroxiden über mindestens ein C-Atom (oder ein X-Atom an einem C-Atom) gebunden ist. Nach dieser Definition zählen Carbonyloxide nicht zu den Peroxiden und werden auch nicht

besprochen. Organoelement-Peroxide werden behandelt, aber nur, wenn der Kohlenstoff σ -gebunden ist. Dadurch entfallen die wichtigen Metalla-Dioxirane (S. 956). Die zu den Metallacyclen analogen Dioxirane werden dagegen behandelt, obwohl diese wiederum isomer (und vom chemischen Verhalten verwandt) zu den Carbonyloxiden sind. Eine etwas pragmatischere Definition der Substanzklasse der Peroxide wäre hier sicherlich nützlich gewesen.

Neuere Methoden der „experimentellen Computerchemie“ sind in dem einleitenden ersten Kapitel auch für ein präparativ ausgerichtetes Werk etwas zu kurz gekommen. Ein Satz wie „Theoretische Berechnungen lieferten je nach der Rechenmethode (CNDO, INDO, MINDO, MNDO, ab initio, 4-31 G) Werte zwischen 80 und 180°...“ ist den enormen Leistungen moderner theoretischer Verfahren sicher nicht angemessen. Gerade auf dem Peroxidgebiet wurden viele zunächst berechnete Strukturen später durch experimentelle Daten eindrucksvoll bestätigt.

Hervorzuheben im allgemeinen Teil sind die neu bearbeiteten thermochemischen Tabellen und das Kapitel über Sicherheitstechnische Aspekte. Dieses kurze und allgemeinverständlich geschriebene Kapitel sollte in jedem Labor, in dem mit Peroxiden gearbeitet wird, ausliegen.

Der folgende Teil A mit den Herstellungsmethoden ist das Kernstück des Werkes. In gewohnter Manier des „Houben-Weyl“ werden eine Vielzahl allgemeiner und spezieller Arbeitsvorschriften inklusive Ausbeuten und Schmelz- oder Siedepunkten sowie Hinweise über Eigenschaften der Verbindungen geboten. Dieser Teil ist eine Fundgrube, die neben der gezielten Suche nach Verbindungen oder experimentellen Vorschriften immer wieder zum „Schmökern“ auf benachbarten Seiten einlädt. Geordnet ist Teil A nach Substanzklassen, beginnend bei den Alkylhydroperoxiden bis hin zu Organotrioxiden und -tetraoxiden. Einzelne Verbindungen sind über ein ausführliches Register gut zugänglich, durch die Gliederung nach Substanzgruppen können auch funktionelle Gruppen, soweit es sich um Variationen der Peroxid-Gruppe handelt, schnell gefunden werden. Bei einem so umfangreichen Werk wie dem Houben-Weyl wäre ein Register auf elektronischem Datenträger, das die Suche nach Strukturelementen ermöglichte (wie beim Beilstein), sehr wünschenswert. Ausgesprochen dürftig ist der allgemeine Teil des Sachregisters. Unter Punkt F „Allgemeine Begriffe, Namenreaktionen, Stoffklassen, Trivialnamen“ wird auf nur acht Seiten des 176 Seiten umfassenden Sachregisters eine mehr oder weniger zufällige Auswahl von Begriffen geboten. So fehlen wichtige Reaktionen wie die Criegee-Umlagerung oder die Sharpless-Epoxidierung.

Teil B behandelt Umwandlungen der Peroxide in nicht peroxidhaltige Produkte. Die Einteilung erfolgt nach neun Reaktionstypen: thermische Reaktionen, katalytische Reaktionen (Metall-, Base- und Säure-Katalyse), Photo- und Radiolysen, Umlagerungen, Reduktionen, Oxidationen und schließlich ein kurzes Kapitel über Organohydrotrioxide bei Ozonolysen von sp^3 -C-H-Bindungen. Nach den allgemeinen Mechanismen werden spezielle Beispiele, häufig in Tabellenform, geboten. Die Abtrennung der Umlagerungen in ein separates Kapitel führt zu Überschneidungen mit anderen Kapiteln des Teils B, was aber durch die Bedeutung vieler dieser Reaktionen (z. B. die Hock- und Criegee-Umlagerung) gerechtfertigt ist. Die Bayer-Villiger-Umlagerung sucht man hier allerdings vergebens, diese ist auf eine knappe halbe Seite auf S. 862 verbannt.

Die vielfältigen Methoden des Einsatzes von Peroxo-Verbindungen als Reagentien in der Organischen Chemie sind in Teil C aufgeführt. Dieser Teil ist eine Fortsetzung des 1981 erschienenen Abschnittes in Bd. IV/1a des Handbuches (Peroxo-Verbindungen als Oxidationsmittel) und umfaßt daher

nur die neuere Literatur. Da das gleiche Gliederungsschema verwendet wurde, ist damit auch die ältere Literatur leicht zugänglich. Hier findet man Reaktionen von der Verwendung „exotischer“ Peroxide wie den Dioxiranen zur Hydroxylierung nicht aktivierter C-H-Bindungen bis zu sehr ausführlichen Kapiteln über den Einsatz von Übergangsmetallkatalysatoren. Insbesondere der enantioselektiven Sharpless-Epoxidierung wurde deren Bedeutung gemäß ein breiter Raum gewährt.

Abgerundet wird Band E 13 durch den hervorragenden Teil D, der sich schlicht „Analytik“ nennt. Wer einmal spektroskopische Daten einer Substanzgruppe in der Literatur gesucht hat, wird die Tabellen und unzähligen Einzeldaten zu schätzen wissen. Von der IR- über die NMR-Spektroskopie (1H , ^{13}C , ^{17}O) bis zur Massenspektrometrie sind alle Methoden vertreten, die zur Strukturaufklärung von Peroxiden wichtig sind. Daneben werden auch quantitative naßchemische sowie chromatographische Verfahren besprochen.

Der Band E 13 des Houben-Weyl wird seinen Platz in jeder anspruchsvollen Chemie-Bibliothek finden. Die kritische Sichtung eines Teilgebietes der Literatur ist ein wichtiger Beitrag, um in der immer noch exponentiell anwachsenden Literaturflut einen Überblick zu bewahren. Gute Arbeit hat ihren Preis, und wenn man berücksichtigt, wie oft der Houben-Weyl zur Hand genommen wird, lohnt sich die Anschaffung für Bibliotheken unbedingt.

Wolfram Sander [NB 996]
Organisch-chemisches Institut
der Universität Heidelberg

Organische Chemie. Von K. P. C. Vollhardt. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1988. XIX, 1398 S., geb., DM 118.00. – ISBN 3-527-26912-6

Es bleibt dabei! Das bereits bei der Rezension der englischen Ausgabe^[*] gefällte Urteil wird durch die nunmehr vorliegende deutsche Übersetzung bestätigt: Der neue „Vollhardt“ bereichert die Palette bereits vorhandener guter Lehrbücher der Organischen Chemie um eine weitere interessante Variante^[**]. Der bei der ersten Rezension geäußerte Wunsch: „Man wünscht diesem Lehrbuch eine möglichst schnelle Übersetzung ins Deutsche ...“ ist also bereits nach etwa einem Jahr in Erfüllung gegangen. Den Übersetzern hierfür ein Kompliment, sie haben zudem mit kritischer Überlegung gearbeitet; die häufig bei Übersetzungen aus dem Englischen anzutreffende deutsch/englische Sprachmischung wird weitgehend vermieden [perfekt ist es allerdings sicher nicht, einen „general chemistry text“ mit einem „allgemeineren Lehrbuch“ zu übersetzen (S. 325) oder Micellen als „kugelförmige Haufen von Molekülen“ anzusehen (S. 788), zur Hofmann-Umlagerung zu bemerken: „Das ist der Hofmann von der Hofmann-Regel ...“ (S. 838) oder von „ubiquitär verbreitet“ (S. 1192) zu sprechen].

Die Übersetzer haben wegen der Aktualität des Werkes nur geringfügige Umstellungen vorzunehmen brauchen (Kapitel 1). Die Überschrift zu Kapitel 8 („Alkohole“) ist so eindeutig besser. Selbstverständlich wurden Angaben über Energiequellen, Energiebedarf, industrielle Produktion und Promillegrenze für Autofahrer auf die deutschen Verhältnisse übertragen. Einer Reihe von Kritikpunkten der ersten Rezension wurde erfreulicherweise Rechnung getragen: So

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 100 (1988) 453.

[**] Die deutsche Übersetzung des Arbeitsbuches zu diesem Lehrbuch ist im Juni 1989 erschienen.