

- [1] T. L. Poulos in G. L. Eichhorn, L. G. Marzilli (Hrsg.): *Heme Proteins*, Vol. 7, Elsevier, Amsterdam 1988, S. 29.
- [2] S. G. Sligar, B. S. Chastry, I. C. Gunsalus in V. Ulrich (Hrsg.): *Microsomes and Drug Oxidation*, Pergamon, London 1977, S. 202.
- [3] R. V. Blake, M. J. Coon, *J. Biol. Chem.* 255 (1980) 4100–4111.
- [4] J. T. Groves, Y. Watanabe, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8443–8452.
- [5] E. McCandlish, A. R. Miksztal, M. Nappa, A. Q. Sprenger, J. S. Valentine, J. D. Stong, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4268–4271.
- [6] C. H. Welborn, D. Dolphin, B. R. James, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2869–2871.
- [7] P. Friant, J. Goulon, J. Fischer, L. Ricard, M. Schappacher, R. Weiss, M. Momenteau, *Nouv. J. Chim.* 9 (1985) 33–40.
- [8] J. N. Burstyn, J. A. Roe, A. R. Miksztal, B. A. Shaeviz, G. Lang, J. S. Valentine, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 1382–1388.
- [9] EXAFS-Untersuchungen des Peroxo(eisen(III)-tetraphenylporphyrinat-Komplexes zeigen, daß die O_2^{2-} -Gruppe in diesen Derivaten side-on an das Metall gebunden ist (siehe [7]).
- [10] M. Schappacher, R. Weiss, R. Montiel-Montoya, A. X. Trautwein, A. Tabard, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3736–3738.
- [11] M. Schappacher, G. Chottard, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 93–94.
- [12] A. M. Khenkin, A. Shteinman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1219–1220.
- [13] J. P. Collman, R. G. Gagne, C. A. Reed, T. H. Halbert, G. Lang, W. T. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1975) 1427–1439.
- [14] Bis jetzt ist nicht geklärt, ob die Oxogruppe von **6** innerhalb des „Zauns“ oder auf der nicht geschützten Seite des Porphyrinrings liegt. Wir halten die erstgenannte Struktur für wahrscheinlicher, weil **6** – obwohl recht instabil – immer noch stabiler ist als die radikalkationische Oxoeisen(IV)-Spezies, die man bei sehr tiefen Temperaturen aus nicht geschützten Porphyrinen erzeugen kann. Ferner liegt die Oxogruppe bei **5** innerhalb des Molekülhohlraums des Lattenzaun-Porphyrins (siehe [10]).
- [15] D. Dolphin, A. Forman, D. C. Borg, J. Fajer, R. H. Felton, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 68 (1971) 614–618.
- [16] Etwa 25% der Probe liegen als high-spin-Eisen(III)-Spezies vor. Die Anwesenheit von Eisen(III)-haltiger Substanz kann auf nicht quantitativer Reaktion und/oder teilweiser Zersetzung der Probe während des Umfüllens in die Mößbauer-Küvette beruhen.
- [17] J. T. Groves, R. C. Haushalter, M. Nakamura, T. E. Nemo, B. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2884–2886.
- [18] B. Boso, G. Lang, T. J. McMurry, J. T. Groves, *J. Chem. Phys.* 79 (1983) 1122–1126.
- [19] J. T. Groves, J. A. Gilbert, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 123–125.
- [20] C. E. Schultz, R. Rutter, J. T. Sage, P. G. Debrunner, L. P. Hager, *Biochemistry* 23 (1984) 4743–4754.
- [21] A. L. Balch, L. Latos-Grazynski, M. W. Renner, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2983–2985.
- [22] A. Gold, K. Jayaraj, P. Doppelt, R. Weiss, E. Bill, X.-Q. Ding, E. L. Bominaar, A. X. Trautwein, H. Winkler, *New J. Chem.* 13 (1989) 169–172.
- [23] Die Hochfeldverschiebung der Pyrrol-Protonen und die Tieffeldverschiebung der *m*-Phenyl-Protonen sind auch im π -Radikalkation Oxoeisen(IV)-tetrakis(2,4,6-methoxyphenyl)porphyrinat sehr klein; A. Gold, persönliche Mitteilung.
- [24] Weder bei 220 K noch bei höheren Temperaturen wurde in der UV/VIS-Küvette eine Reaktion von **6** mit einem Äquivalent Cyclohexen beobachtet. Gibt man Cyclohexen jedoch bei 220 K in großem Überschuß zu **6**, so erhält man beim Aufwärmen auf Raumtemperatur anstatt totaler Entfärbung 20 bis 30% der Ausgangsverbindung **1** zurück.
- [25] D. Mandon, R. Weiss, unveröffentlicht.

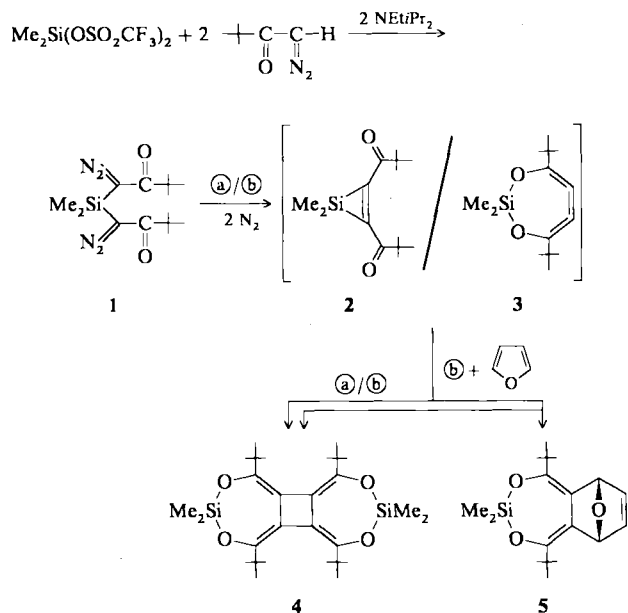
Ein elektronenreiches [4]Radialen**

Von Antonio Fronda und Gerhard Maas*

[4]Radiale (Tetraalkylidencyclobutane), deren ungewöhnliche Topologie Fragen zu strukturellen und spektroskopischen Eigenschaften sowie zum Bindungszustand aufwirft, sind bislang noch relativ wenig bekannt. Neben der Stammverbindung^[1] sowie einer Reihe von alkyl-^[2,3] und arylsubstituierten [4]Radialen^[2,4] kennt man nur vereinzelt solche mit anderen Substituenten^[5]. Sieht man von den

alkylsubstituierten Systemen ab, so gibt es bislang nur wenige elektronenreiche Derivate^[5d,e]. Wir berichten hier über die Synthese und Struktur eines neuen elektronenreichen [4]Radialens.

Dabei geht man von **1**, dem ersten Bis(1-diazo-2-oxoalkyl)silan, aus, das aus Dimethylsilylbis(trifluormethansulfonat) und 1-Diazo-3,3-dimethyl-2-butanon zugänglich ist^[6] (Schema 1). Die in Substanz wenig stabile Bisdiazo-Verbin-



Schema 1. (a) $\text{Cu}(\text{O}_3\text{SCF}_3) \cdot 0.5\text{C}_6\text{H}_6$ (3 Mol-%)/Cyclohexan/2 h. (b) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (6 Mol-%)/Ether/24 h.

dung **1** ergibt bei der durch Kupfer(I)-trifluormethansulfonat katalysierten Zersetzung in Cyclohexan in 38% Ausbeute das [4]Radialen **4**^[7]. Mit Palladium(II)-acetat in Ether ist die Umsetzung bedeutend langsamer (Ausbeute: 40%).

Als Zwischenstufen der Bildung von **4** kommen das Diacylsiliren **2** (formales Produkt einer intramolekularen Carben-Dimerisierung) und das 1,3-Dioxa-2-sila-4,5,6-cycloheptatrien **3** in Frage. Acylsilirene sind bis heute unbekannt. Zwar kann die direkte Umwandlung **2** \rightarrow **4** durch Dimerisierung mit anschließender vierfacher 1,3-Si-(C \rightarrow O)-Verschiebung nicht ausgeschlossen werden^[8], doch erscheint der Weg über die Ringerweiterung **2** \rightarrow **3** plausibler; diese Umlagerung kann als intramolekulare Variante der Insertion von Carbonyl-Gruppen in die Si-C-Bindung von Silirenen^[9] betrachtet werden. Schließlich ist auch die Bildung von **3** aus **1** unter Umgehung von **2** in Betracht zu ziehen^[10]. Daß das gespannte Cyclocumulen **3** thermisch oder metallkatalysiert^[2,3] zu **4** dimerisieren kann, liegt auf der Hand.

Führt man die durch Palladium(II)-acetat katalysierte Zersetzung von **1** in Gegenwart von Furan (10 Moläquivalente) durch, so isoliert man neben **4** (6%) auch den Tricyclus **5** (18%). Auch hier läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob er aus einer [2+4]-Cycloaddition an **2** (gefolgt von Si-(C \rightarrow O)-Verschiebung) oder an **3**^[11] resultiert.

Soweit bekannt, ist der Vierring substituierten [4]Radiale – mit einer Ausnahme^[12] – gefaltet^[5f,13]. Die Kristallstrukturanalyse von **4**^[14] bestätigt dies erneut (Abb. 1). Mit 35.0° liegt der Faltungswinkel (Neigung der Ebene C2'-C3-C3' gegen die Ebene C2'-C2-C3) im Bereich der höchsten bisher bekannten Werte (37.4° in einem Tetrakis(α -methoxycarbonylbenzyliden)cyclobutan-Isomer^[5f], 34.7° in Octaphenyl[4]radialen^[13]). Diese starke Deformation ist sicher-

* Prof. Dr. G. Maas, Dipl.-Chem. A. Fronda
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

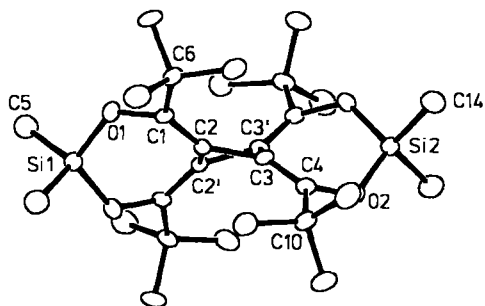
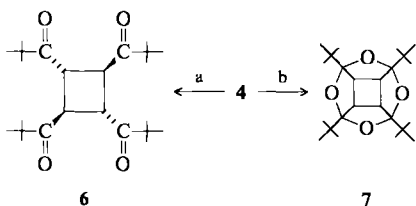


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall (ORTEP). Das Molekül hat kristallographische C_2 -Symmetrie; die beiden Si-Atome liegen auf der C_2 -Achse. Bindungslängen [Å]: C2-C2' 1.508(4), C2-C3 1.494(3), C2-C1 1.326(3), C3-C4 1.324(3), C1-O1 1.395(2), C4-O2 1.389(2), Si1-O1 1.638(2), Si2-O2 1.635(2); Bindungswinkel [°]: C2'-C2-C3 87.3(1), C1-C2-C3 140.4(2), C1-C2-C2' 126.8(2), C2-C3-C3' 87.2(1), C2-C3-C4 140.6(2), C3'-C3-C4 127.0(2), C2-C1-C6 131.6(2), C3-C4-C10 130.9(2); Torsionswinkel [°]: C6-C1-C2-C3 - 6.9, O1-C1-C2-C2' 18.6, C2-C3-C4-C10 - 5.1, C3'-C3-C4-O2 18.9, C2'-C2-C3-C3' 24.5, C2-C3-C3'-C2' - 24.7.

lich das Ergebnis der Minimierung sterischer Wechselwirkung zwischen den räumlich benachbarten *t*Bu-Gruppen. Die gleiche Ursache dürften die (allerdings geringen, siehe Legende zu Abb. 1) Verdrehungen um die exocyclischen C=C-Bindungen sowie die Pyramidalisierung der Cyclobutan-Kohlenstoffatome haben (Winkelsumme an C2 354.5, an C3 354.8°; Abweichung von der durch die drei Bindungsnachbarn definierten Ebene bei C2 0.180, bei C3 0.175 Å). Dagegen behalten die *t*Bu-substituierten C-Atome ihre planare Koordination praktisch bei (Winkelsumme an C1 359.4, an C4 359.3°).



Schema 2. a: MeOH, wäbr. NaOH (2.5 N), 1 h, 20 °C; 65%. b: CH₂Cl₂/MeOH/HCl(6 N) (5/2/1), 4 h, Rückfluß; 40%.

Die alkalische Hydrolyse von **4** führt glatt zum Tetra-(1-oxoneopentyl)cyclobutan **6**^[7] (Schema 2); unter den

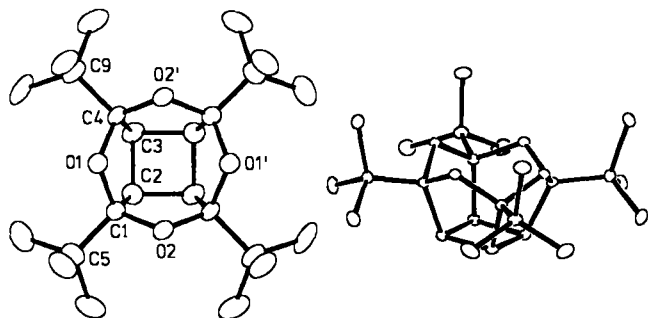


Abb. 2. Struktur von **7** im Kristall (ORTEP). Das Molekül hat kristallographische C_2 -Symmetrie. Links: Blick entlang der C_2 -Achse; rechts: Seitenansicht. Die Mittelwerte für $d(C-O)$ (1.472 Å), $\angle(C-O-C)$ (112.0°) und $\angle(O-C-O)$ (110.0°) im kronenförmigen Tetraoxocan-Ring sind signifikant größer als im isolierten 1,3,5,7-Tetraoxocan [17]. Weitere Bindungswinkel: C3-C4-C9 118.9(2), C2-C1-C5 118.9(2)°.

Reaktionsbedingungen dürfte sich das thermodynamisch günstigste all-*trans*-Produkt bilden. Dagegen entsteht unter dem Einfluß wäßriger Säure das ungewöhnliche pentacyclische Polyketal **7**^[7] mit einer all-*cis*-Anordnung der Substituenten am Vierring. Die Konstitution von **7** wird durch die Kristallstrukturanalyse^[14] belegt (Abb. 2); danach läßt sich **7** als ein Tetra(oxahomo)cuban oder als ein Sauerstoff-Analogon von [4]Peristylan^[15] betrachten. Im übrigen bestätigt dieses Ergebnis die allein auf der Basis von ¹H-NMR- und IR-Spektren vorgenommene Konstitutionszuordnung eines Produkts, das bei der Ozonolyse des *syn*-Dimers von Tetramethylcyclobutadien erhalten worden war^[16].

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 1.61 g (12.8 mmol) 1-Diazo-3,3-dimethyl-2-butanon und 2.23 mL (12.8 mmol) Ethyldiisopropylamin in 40 mL Ether tropft man bei 0 °C 2.28 g (6.4 mmol) Dimethylsilylbis(trifluormethansulfonat). Man rührt 5 h bei Raumtemperatur, filtriert und ersetzt das Solvens durch 25 mL Cyclohexan. Die so erhaltene orange Lösung von **1** (IR (Film): $\nu(CN_2) = 2069\text{ cm}^{-1}$) wird mit 90 mg (0.3 mmol) des Kupfer(I)-trifluormethansulfonat-Benzol-Komplexes versetzt. Man läßt 12 h rühren, filtriert, entfernt das Solvens bei 20 °C/0.01 Torr und kristallisiert aus 4 mL Ether/Methanol (1/1) um: 0.61 g (38%) farbloses **4** [7], Fp = 135 °C.

Eingegangen am 17. Juli 1989 [Z 3450]

CAS-Registry-Nummern:

1, 123624-32-8; **4**, 123624-33-9; **5**, 123624-34-0; **6**, 123624-35-1; **7**, 123624-36-2; Me₂Si(OSO₂CF₃)₂, 27607-78-9; CuO₂SCF₃·0.5 C₆H₆, 42152-46-5; Pd(OAc)₂, 3375-31-3; 1-Diazo-3,3-dimethyl-2-butanon, 6832-15-1; Furan, 110-00-9.

- [1] a) G. W. Griffin, L. I. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **84** (1962) 3398; *ibid.* **85** (1963) 2268; b) T. Bally, U. Buser, E. Haselbach, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 38; c) L. Trabert, H. Hopf, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1786.
- [2] M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 8494, zit. Lit.
- [3] G. Wilke, *Angew. Chem.* **100** (1988) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 185.
- [4] K. Tanaka, F. Toda, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2713.
- [5] a) S. K. Koster, R. West, *J. Org. Chem.* **40** (1975), 2300; b) H. Meier, T. Echter, O. Zimmer, *Angew. Chem.* **93** (1981) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 901; c) B. Hagenbruch, K. Hesse, S. Hünig, G. Klug, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 256; d) M. Horner, S. Hünig, H.-U. Reißig, *ibid.* **1983**, 658; e) T. Sugimoto, H. Awaji, Y. Misaki, Z.-i. Yoshida, Y. Kai, H. Nakagawa, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 5792; f) F. W. Nader, C.-D. Wacker, H. Irngartinger, U. Huber-Patz, R. Jahn, H. Rodewald, *Angew. Chem.* **97** (1985) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 852.
- [6] Analoge Synthese von (1-Diazo-2-oxoalkyl)silanen: G. Maas, R. Brückmann, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2801.
- [7] **4**: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1603\text{ cm}^{-1}$ (C=C); 90 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.20$ (s, 12H, SiMe₂), 1.10 (s, 36H, *t*Bu); 50.28 MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = -1.47$ (s, SiMe₂), 28.6 (q, CMe₃), 37.0 (s, CMe₃), 122.0 (s, O-C=C), 145.8 (s, O-C=C). - **5**: gelb, Fp = 51 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1605\text{ cm}^{-1}$ (C=C); 90 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.17$ (s, 3H, SiMe), 0.27 (s, 3H, SiMe), 1.23 (s, 18H, *t*Bu), 5.60 (s, 2H, =CH), 6.43 (s, 2H, O-CH); 100.6 MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = -2.9$ (q, SiMe), -2.3 (q, SiMe), 30.2 (q, CMe₃), 38.5 (s, CMe₃), 80.1 (d, O-CH), 114.7 (s, O-C=C), 135.1 (d, =CH), 153.0 (s, O-C=C). - **6**: Fp = 186 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1690\text{ cm}^{-1}$ (C=O); 90 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.07$ (s, *t*Bu), 4.03 (s, CH); 50.28 MHz-¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 26.3$ (q, CMe₃), 41.8 (s, CMe₃), 44.1 (d, CH), 212.9 (s, C=O); MS (70 eV): *m/z* berechnet für C₂₄H₄₀O₄ 392.293, gefunden 392.291. - **7**: Fp = 205°; 90 MHz-¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.83$ (s, *t*Bu), 3.08 (s, CH); 50.28 MHz-¹³C-NMR (CD₂Cl₂): $\delta = 26.9$ (q, CMe₃), 38.7 (s, CMe₃), 44.8 (d, CH), 124.6 (s, O-C-O).
- [8] Einige Silirene dimerisieren unter Pd^{II}-Katalyse zu 1,4-Disilacyclohexadienen: a) M. Ishikawa, T. Fuchikami, M. Kumada, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 352; b) H. Sakurai, Y. Kamiyama, Y. Nakadaira, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3879.
- [9] D. Seyferth, S. C. Vick, M. L. Shannon, *Organometallics* **3** (1984) 1897.
- [10] Eine Möglichkeit ist die intramolekulare Dimerisierung von einem Bis(β-siloxyalkylidencarben(oid)). Zur thermischen Bildung von β-Siloxyalkylidencarbenen siehe R. Brückmann, G. Maas, *Chem. Ber.* **120** (1987) 635.
- [11] Das all-Kohlenstoff-Analogon von **3**, 1,2,3-Cycloheptatrien, ist ebenfalls durch [2 + 4]-Cycloadditionen abgefangen worden: H.-G. Zoch, G. Szeimies, R. Römer, R. Schmitt, *Angew. Chem.* **93** (1981) 894; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 877.
- [12] A. E. Learned, A. M. Arif, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 3122.
- [13] M. Iyoda, H. Otani, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 5371, zit. Lit.

- [14] Röntgenstrukturanalysen (Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, monochromatisierte MoK_α -Strahlung, Vollmatrix-Verfeinerung (H-Atome isotrop)): 4 ($\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{O}_4\text{Si}_2$, $M = 504.9$): monoklin, Raumgruppe $C2/c$, $a = 11.482(4)$, $b = 16.123(6)$, $c = 17.912(8)$ Å, $\beta = 101.07(3)^\circ$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.025 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$; 2874 unabhängige Reflexe mit $2.0 \leq \theta \leq 25.0^\circ$, davon 2314 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; 259 Variable, $R = 0.0525$, $R_w = (\sum \Delta^2 F / \sum F_o^2)^{1/2} = 0.0520$; maximales Shift/Error-Verhältnis 0.53. 7 ($\text{C}_{34}\text{H}_{40}\text{O}_4$, $M = 392.6$): monoklin, Raumgruppe $C2/c$; $a = 19.607(12)$, $b = 6.176(2)$, $c = 19.681(6)$ Å, $\beta = 105.78(3)^\circ$; $\rho_{\text{ber.}} = 1.14 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$; 1595 unabhängige Reflexe mit $2.0 \leq \theta \leq 23.0^\circ$, davon 1296 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$; 207 Variable, $R = 0.066$, $R_w = 0.065$; maximales Shift/Error-

Verhältnis 1.29. – Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54042, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [15] L. A. Paquette, J. W. Fischer, A. R. Browne, C. W. Doecke, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 686; Kristallstrukturanalyse: P. Engel, J. W. Fischer, L. A. Paquette, *Z. Kristallogr.* 166 (1984) 225.
[16] R. Criegee, G. Schröder, G. Maier, H.-G. Fischer, *Chem. Ber.* 93 (1960) 1553; siehe auch R. Criegee, W. Eberius, H.-A. Brune, *ibid.* 101 (1968) 94.
[17] Y. Chatani, Y. Yamauchi, Y. Miyake, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 (1974) 583.

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 zurückgeschickt.

Crystal Chemistry and Refractivity. Von H. W. Jaffe. Cambridge University Press, Cambridge (UK) 1988. X, 335 S., geb. £ 55.00. – ISBN 0-521-25505-8

Introduction to Crystal Chemistry. Student Edition. Von H. W. Jaffe. Cambridge University Press, Cambridge (UK) 1988. 161 S., Paperback £ 15.00 – ISBN 0-521-36985-1

Die Chemie hat in den letzten Jahrzehnten sowohl auf theoretischem Gebiet als auch auf den Gebieten der Synthese und der Analytik große Fortschritte gemacht. Ähnliches gilt für die Kristallographie, wo unter anderem die Methoden zur Bestimmung von Kristallstrukturen mit Hilfe der Beugung von Röntgen- und Neutronenstrahlen außerordentlich verbessert wurden. Das hat dazu geführt, daß heute eine sehr große Zahl exakt bestimmter Kristallstrukturen selbst komplizierter anorganischer und organischer Substanzen bekannt ist. Diesen Fortschritten ist in einer Reihe von sehr guten neueren Lehrbüchern sowohl der Chemie als auch der Kristallographie Rechnung getragen worden.

Versteht man unter Kristallchemie nicht nur eine geometrische Beschreibung von Kristallstrukturen, sondern die Lehre von den Zusammenhängen zwischen chemischer Zusammensetzung, Temperatur und Druck einerseits und der Struktur und deren Veränderungen wie thermische Ausdehnung, Kompression, Phasentransformationen und Festkörperreaktionen andererseits, so muß man leider feststellen, daß es an guten neueren Lehrbüchern der Kristallchemie

fehlt. Die Lehrbücher von H. Krebs: Anorganische Kristallchemie (1968) und von R. C. Evans: Crystal Chemistry (1964) können den heutigen Wissensstand nicht wiedergeben, und das Buch von A. F. Wells: Structural Inorganic Chemistry (5. Aufl., 1984) ist zwar ein ausgezeichnetes Nachschlagewerk, aber kein Lehrbuch. Von mehreren Seiten angekündigte Lehrbücher der Kristallchemie sind bis heute nicht erschienen. In dieser Situation wird man mit Neugier und großem Interesse das Werk von H. W. Jaffe: Crystal Chemistry and Refractivity zur Hand nehmen.

Das Werk ist in zwei Teile gegliedert. In Teil I, Grundlagen der Kristallchemie und Lichtbrechung, werden auf 146 Seiten allgemeine Grundlagen wie Atomaufbau, Typen der chemischen Bindung, Paulingsche Regeln, Kristallfeldtheorie, Polymorphie, Diadochie und Isotypie in sehr knapper und präziser Weise beschrieben. Zwei eigene Abschnitte sind der Packungsdichte der Atome und dem Zusammenhang zwischen der Struktur und den optischen Eigenschaften von Kristallen gewidmet.

Teil II des Werkes (178 Seiten) hat zwar den Titel „Beschreibende Kristallchemie“, beschränkt sich aber keineswegs auf eine geometrische Beschreibung von Kristallstrukturen. Vielmehr wird anhand von Beispielen der Einfluß von chemischer Zusammensetzung und Temperatur und manchmal auch Druck auf Struktur und Umwandungsverhalten kristalliner Substanzen erläutert. Das Buch von Jaffe wird damit dem Anspruch, ein modernes Lehrbuch der Kristallchemie im Sinne der oben genannten Definition zu sein, wie kein anderes dem Rezensenten bekanntes Werk gerecht. Es kann jedem, der sich mit anorganischen Festkörpern beschäftigt, nachdrücklich empfohlen werden.

Es ist zu befürchten, daß die Verbreitung des Werkes von Jaffe zu Unrecht dadurch etwas leiden wird, daß die Strukturbeispiele, dem Fachgebiet des Autors entsprechend, fast ausschließlich aus dem Bereich natürlicher Minerale ausgewählt sind. Die große chemische und strukturelle Vielfalt der Minerale und die Tatsache, daß in sehr vielen Mineralsystemen die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts so langsam erfolgt, daß Reaktionsabläufe in Ruhe studiert werden können, macht jedoch Minerale zu besonders geeigneten Demonstrationsobjekten für kristallchemische Fragen. Das Werk kann daher Chemikern, Material- und Werkstoffwissenschaftlern genauso warm empfohlen werden wie Geowissenschaftlern.

Das gleichzeitig erschienene Paperback von H. W. Jaffe: Introduction to Crystal Chemistry ist fast vollständig iden-