

Chromatographic Enantioseparation – Methods and Applications. (Ellis Horwood Series in Analytical Chemistry). Von S. G. Allenmark. Halsted Press/Wiley, Chichester 1988, 224 S., geb. £ 38.50. – ISBN 0-85312-988-6/0-470-21080-X

Die Erforschung der chromatographischen Trennung chiraler Verbindungen hat gegenwärtig – etwa 25 Jahre, nachdem moderne Techniken die direkte Trennung an chiralen Phasen ermöglichen – einen Höhepunkt erreicht. Die Vielfalt der heute bekannten stereoselektiven Systeme ist beträchtlich, und ständig wird über neue Entwicklungen berichtet. Das Verständnis der an der chiralen Erkennung beteiligten Mechanismen hinkt jedoch hinter den praktischen Errungenschaften her. Auch gibt es nur wenige vergleichende Untersuchungen von Verfahren, die für die Lösung eines Problems empfohlen werden.

Unter diesen Umständen ist es nicht leicht, den Kenntnisstand zufriedenstellend und umfassend zusammenzufassen. Lobenswerterweise hat der Autor dies versucht, obgleich es ihm nach Ansicht des Rezessenten nur teilweise gelungen ist.

Die besten Kapitel (etwa Hälfte des Buches) sind jene, die sich mit „Chiraler Flüssigchromatographie“ und „Analytischen Anwendungen in akademischer Forschung und Industrie“ befassen. Dies überrascht nicht, da die unmittelbaren Erfahrungen des Autors hauptsächlich aus diesen Gebieten zu stammen scheinen. Trotzdem sind einige interessante neuere Beiträge auf dem Gebiet chiraler LC nicht aufgenommen worden, und im Anwendungskapitel werden weder geochemische, kosmochemische und archäometrische Analysen noch die Untersuchung der Konfiguration von Bestandteilen der Bakterienzellwand und der Racemisierung von Proteinen in Lebewesen (einschließlich des Menschen) erwähnt.

Die knappe Abhandlung der chiralen GC wird nicht der Bedeutung dieser Chromatographieart gerecht, noch tut dies der Abschnitt über eine Trennung via Diastereomere. So interessante Verfahren wie die Derivatisierung von Aminosäuren durch *o*-Phthalaldehyd plus *N*-Acetyl-L-cystein vor der chromatographischen Trennung (D. W. Aswad, *Anal. Biochem.* 1984) und die Trennung von Olefinen durch Pt-Komplexe mit chiralen Liganden (M. Goldman et al., *J. Am. Chem. Soc.* 1981) werden nicht berücksichtigt.

Chirale DC wird nicht erwähnt, ganz zu schweigen von Techniken aus dem Umfeld der Chromatographie wie der Droplet-Counter-Current-Chromatographie und der Kapillarelektrophorese, die – wie vor kurzem gezeigt – Enantiomere wirkungsvoll trennen.

Einige Themen wie die Verwendung von Cyclodextrinen als selektive Substanzen müßten bereits ein Jahr nach Erscheinen des Buches weitgehend neu geschrieben werden. Dies gilt bis zum gewissen Grad auch für das kurze Kapitel über „Enantiomerentrennung im präparativen Maßstab“.

Nicht diskutiert hat der Autor auch vorhandene spektroskopische Beweise für einige Modellvorschläge zur chiralen Erkennung oder die für selektiv wirkende Substanzen berechneten Vorzugskonformationen, die wahrscheinlich eine Rolle beim Erkennungsprozess spielen. Vielleicht liegt Stoff dieser Art nicht im Rahmen eines im wesentlichen praxisorientierten Buches. Allerdings wären einige der Modelle zur chiralen Erkennung instruktiver gewesen, wenn ein paar kritische Zusatzbemerkungen sie begleitet hätten. In Abb. 7.15 hätten z. B. die Natur und die Notwendigkeit der $-\text{CH} \cdots \text{O}=\text{C}-$ Wasserstoffbrücke im intermediären stereoselektiven Komplex erörtert werden sollen, und beim Modell in Abb. 7.16 hätte man mögliche Alternativen zur vorgeschlagenen C5-C5-Wasserstoffbrücken-Verknüpfung angeben sollen (C7-C5-Verknüpfung oder Einschiebung zwischen zwei Molekülen der selektiven Substanz).

Obwohl der Text im allgemeinen leicht verständlich ist, gibt es Fälle, in denen die Originalveröffentlichungen nicht korrekt zitiert worden sind oder in denen der Text dort besser formuliert war. Doch sind alle Angaben mit Literaturzitaten versehen und können bequem überprüft werden. Die Legenden und Anmerkungen aus den der Literatur entnommenen Abbildungen wurden aber nicht immer dem neuen Text angeglichen, und die in den Tabellen aufgeführten Daten sind nicht in allen Fällen vollständig.

Trotz der genannten Mängel sollte das Buch vielen Lesern von Nutzen sein, besonders da es gegenwärtig das einzige ist, das einen relativ großen Bereich des Stoffes abdeckt. Es wird Forschern im Hochschulbereich und Analytikern in der Industrie, die sich mit optisch aktiven Verbindungen beschäftigen, eine gute Vorstellung von den Möglichkeiten dieser Methode geben. Sehr wertvoll für den Leser wird die umfangreiche Literaturzusammenstellung sein (mehr als 600 Zitate). Der Text enthält fast keine Druckfehler; die in Abb. 3.3. gezeigte Struktur ist falsch gezeichnet.

Emanuel Gil-Av [NB 980]
Organic Chemistry Department
Weizmann Institute of Science
Rehovot (Israel)

Stereochemical Applications of Gas-Phase Electron Diffraction. Edited by I. Hargittai and M. Hargittai. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York 1988. **Part A: The Electron Diffraction Technique.** XVIII, 563 S., geb. DM 210.00. – ISBN 3-527-26691-7/0-89573-337-4; **Part B: Structural Information for Selected Classes of Compounds.** XVIII, 511 S., geb. DM 210.00. – ISBN 3-527-26790-5/0-89573-292-0

Dieses Werk umfaßt zwei Bände mit ziemlich verschiedenem Inhalt (siehe Bandtitel). Die beiden Bücher sind in mehrfacher Hinsicht bemerkenswert: Die meisten Forschungsgruppen, die Elektronenbeugung an Gasen untersuchen, haben einen Beitrag geschrieben, so daß auf 1100 Seiten eine umfassende und aktuelle Übersicht über das Arbeitsgebiet entstanden ist. Dem Werk liegt ein genauer Begriff der Molekülstruktur zugrunde, der sowohl ihre statischen als auch ihre dynamischen Aspekte einschließt. Elektronenbeugungsstudien an Gasen haben Wesentliches zur Begriffsbildung beigetragen, und dies in vorbildlicher Zusammenarbeit mit benachbarten Gebieten, wie etwa Rotations- und Schwingungsspektroskopie, Röntgenbeugungsuntersuchungen, Quantenchemie und Molekülmechanik.

Es ist das Verdienst der Herausgeber, daß die Beiträge im großen und ganzen gut aufeinander abgestimmt sind. Eine gewisse Überlappung ist wahrscheinlich nicht zu vermeiden oder sogar wünschbar, zeigt sie doch die Vielfalt der Ansätze, die sich aus Marks etwa 60 Jahre altem Experiment entwickelt haben. Der Text ist gesetzt, die Illustrationen sind klar. Die Bücher verdienen es, nicht nur von der (eher kleinen) Gruppe der „Elektronenbeugung“ zur Kenntnis genommen zu werden; sie sind informativ und anregend und können allen empfohlen werden, die sich für Strukturchemie interessieren.

Part A. The Electron Diffraction Technique
In einer einführenden Übersicht beschreibt I. Hargittai die Strukturbestimmung von Molekülen in der Gasphase durch Elektronenbeugung. Er richtet sich an Leser, die vor allem an den Resultaten interessiert, mit der Technik aber wenig vertraut sind. Er erklärt, unter anderem, daß die Vielzahl von Strukturparametern (z. B. r_g , r_a , r_z , r_e), die in der Literatur verwendet werden, nötig ist, um den Zusammenhang zwischen Molekülschwingung und Molekülgeometrie richtig

beschreiben zu können. Darauf aufbauend erläutern *Kuchitsu, Nakata und Yamamoto* die gleichzeitige und konsistente Interpretation von Elektronenbeugungs- und Mikrowellenexperimenten, welche bedingt, daß man die unterschiedlichen Schwingungseffekte auf beide Experimente versteht. In vielen Fällen werden die Schwächen der einen Methode durch die Stärken der anderen aufgewogen: Beide Methoden haben deshalb in letzter Zeit eine Renaissance erlebt. Dieser Erfolg legte nahe, auch auf anderen Wegen erhaltene Strukturdaten mit Elektronenbeugungsresultaten zu kombinieren. Zwei Kapitel beschreiben, wie quantenchemisch berechnete Strukturdaten in die Interpretation von Elektronenbeugungsdaten einbezogen werden können (*Schäfer, Ewbank, Siam, Chiu, Sellers und Geise, Pyckhout*). Auch die beschränkte Information aus Rotationsspektren niedriger Auflösung ergibt nützliche Randbedingungen für die Interpretation von Elektronenbeugungsdaten, vor allem wenn Gemische mehrerer Konformere vorliegen (*Bohn*). Flüssigkristall-NMR-Spektroskopie wird, trotz des unterschiedlichen Aggregatzustandes, in dem sich die zu untersuchende Verbindung befindet, oft mit Elektronenbeugungsstudien kombiniert (*Rankin*).

Drei Kapitel beschäftigen sich speziell mit Schwingungseffekten: Bestimmung von Schwingungsfrequenzen und Kraftkonstanten aus Elektronenbeugungsexperimenten (*Spiridonov*), Schwingungen mit großen Amplituden (*Lowrey*) und Einfluß der Temperaturen auf Strukturparameter (*Fink, Kohl*). Ein weiteres Kapitel beschreibt Experimente an Konformeren-Gemischen im Hinblick auf die Messung thermodynamischer Größen (*Hedberg*). *Bartell* referiert den Stand der Theorie der Beugung von Elektronen an Molekülen und diskutiert das Verhältnis zwischen Näherungen in der Theorie und der Genauigkeit von Strukturbestimmungen. Zwei Kapitel beschäftigen sich mit Kleinwinkel-Elektronenstreuexperimenten, die Auskünfte über die Elektronendichtefunktion in sehr kleinen Molekülen liefern (*Konaka und Shibata, Hirota*). Die Tatsache, daß die Resultate sowohl von EXAFS- als auch von Elektronenbeugungsexperimenten oft als radiale Verteilungsfunktionen dargestellt werden, hat eine Diskussion theoretischer und methodischer Gemeinsamkeiten der beiden Methoden angeregt (*Beagley*). Die Synchrotronstrahlung hat nicht nur der EXAFS-Spektroskopie sondern auch Röntgenstreuexperimenten an Gasen neue Möglichkeiten eröffnet (*Iijima, Nishikawa, Mitsuhashi*). *Tremmel* und *I. Hargittai* beschreiben experimentelle und instrumentelle Aspekte der Elektronenbeugung an Gasen. Ein Autoren- und ein Formelverzeichnis vermitteln den Zugang zur kapitelweise und umfassend zitierten Primärliteratur.

Part B. Structural Information for Selected Classes of Compounds

Der zweite Band enthält Kapitel über Bor- und Siliciumverbindungen (*Mastryukov*), Stickstoff- und Phosphorverbindungen (*Vilkov, Sadova*), Sauerstoff- und Schwefelverbindungen (*Naumov*), Fluorverbindungen (*Oberhammer*), gesättigte Kohlenwasserstoffe (*Montgomery*), ungesättigte organische Verbindungen (*Traetteberg*), Benzolderivate (*Domenicano*), Organometallverbindungen von Hauptgruppen-Elementen (*Haaland*) und Metallhalogenide (*M. Hargittai*). Das letzte Kapitel vergleicht quantenchemisch bestimmte Struktur- und Schwingungsparameter mit entsprechenden experimentellen Größen (*Boggs*). Autoren- und Formelverzeichnisse erschließen die Primärliteratur für Strukturbestimmungen von ca. 1500 Verbindungen.

Der zweite Band ist eher enzyklopädischer Natur, vor allem seine ersten sechs Kapitel. Sie sind nicht leicht zu lesen, aber die große Informationsdichte lädt den Strukturchemi-

ker zum Blättern und zum Entdecken ein. Die in zahlreichen Tabellen wiedergegebenen Strukturparameter scheinen zum Teil willkürlich und subjektiv ausgewählt. Es ist zu hoffen, daß das Datenmaterial aus diesem und einem ähnlichen neuem Buch [**] demnächst – kritisch gesichtet – in computerlesbarer Form zugänglich wird.

Die weniger enzyklopädisch ausgerichteten Kapitel helfen vor allem den Nicht-Spezialisten, die durch Elektronenbeugungsexperimenten bestimmten Strukturparameter kritisch zu beurteilen. Das Kapitel über gesättigte Kohlenwasserstoffe faßt einige der Annahmen zusammen, die notwendig sind, um große Moleküle mit niedriger Symmetrie zu untersuchen und illustriert damit einige Grenzen der Elektronenbeugungsmethode. Vorsicht bei der Interpretation der experimentellen Ergebnisse ist auch bei Organometallverbindungen und Metallhalogeniden am Platz, da diese oft instabil und reaktiv sind. Die chemische Identität der Gase kann in solchen Fällen nicht immer als gesichert gelten. Unterschiede ähnlicher Abstände lassen sich durch Elektronenbeugung in der Gasphase kaum bestimmen, werden aber von quantenchemischen Rechnungen – fast unabhängig von der Qualität des Basissatzes – zuverlässig vorausgesagt. Verhältnisse von Kraftkonstanten (nicht ihre Absolutwerte) können mit quantenchemischen Methoden ebenfalls gut berechnet werden und sind oft entscheidend für die richtige Interpretation der Elektronenbeugungsdaten.

Die Diskussion der Benzolderivate ist, in einem gewissen Sinne, am interessantesten. Es wird nicht nur die Zuverlässigkeit der Strukturparameter diskutiert, es werden auch die Effekte von Substituenten auf Struktur und Reaktivität erörtert; dafür wird die verfügbare und zuverlässige Strukturinformation aus der Gasphase und dem kristallinen Zustand eingehend verglichen.

H. B. Bürgi [NB 979]
Laboratorium für chemische
und mineralogische Kristallographie
der Universität Bern (Schweiz)

The Chemistry of Macrocyclic Ligand Complexes. Von *L. F. Lindoy*. Cambridge University Press, Cambridge 1989. VIII, 269 S., geb. £ 45.00. – ISBN 0-521-25261-X

Ein Hoch den Makrocyclen! – Makrocyclen waren ein exzellentes Vehikel für die Wiedervereinigung der Chemie in den vergangenen drei Dekaden. Chemiker, die ihre Ausbildung in Instituten erhielten, deren Arbeitsgebiete thematisch eng begrenzt waren und wo zufälligerweise auch schon einmal makrocyclische Verbindungen verwendet wurden, haben in den letzten Jahren begonnen, Grenzen zu überwinden, insbesondere wenn es darum geht, einige der „großen Probleme“ der Chemie von heute zu lösen.

Len Lindoys Monographie spiegelt vieles vom Geist und Vergnügen dieser Renaissance wider. Geschrieben aus der Sicht eines Koordinationschemikers, der Makrocyclen im wesentlichen als Liganden für Übergangsmetalle sieht, ist der größte Teil dreier Kapitel (3–5) den Kronenethern, deren Lasso-Varianten und verwandten synthetischen Rezeptoren gewidmet; betont wird deren Fähigkeit, Komplexe mit organischen Kationen, neutralen organischen Molekülen, anorganischen Anionen und metallorganischen Gästen sowie Alkali- und Erdalkalimetall-Kationen zu bilden – nicht zu vergessen die Möglichkeit der Stabilisierung von

[*] Ein ähnliches Sammelwerk, welches den vorliegenden Teil ergänzt, ist vor einigen Jahren erschienen: L. V. Vilkov, V. S. Mastryukov, N. I. Sadova: *Determination of the Geometrical Structure of Free Molecules*, English Translation, MIR, Moskau 1983.