

telwert der entsprechenden Abstände in neutralen Carbamoyloxy-substituierten Verbindungen (136.0 pm^[12]) während der C4-O2-Abstand mit 123.9(5) pm länger ist (Mittelwert 120.5 pm^[12]). Dies läßt sich im Sinne einer „Dipolstabilisierung“ der negativen Ladung an C1 interpretieren^[15].

Eingegangen am 7. November 1990 [Z 4269]

CAS-Registry-Nummer:
(S)-1c, 131863-66-6.

- [1] a) W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 1481; b) P. Beak, L. G. Carter, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2363; c) N. Meyer, D. Seebach, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1290; d) P. Magnus, G. Roy, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 822; e) E. J. Corey, T. M. Eckrich, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3163, 3165; f) F. Lehmann, M. Schlosser, *ibid.* 25 (1984) 745; g) D. Hoppe, R. Hanko, A. Brönnecke, *Angew. Chem.* 92 (1980) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 625; h) T. Cohen, M. Bupathy, *Acc. Chem. Res.* 22 (1989) 153; i) J. S. Sawyer, A. Kucerovy, T. L. Macdonald, G. J. Mc Garvey, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 842; j) J. Eisch, J. E. Galle, *J. Org. Chem.* 55 (1990) 4835; k) C. S. Shiner, T. Tsunoda, B. A. Goodman, S. Ingham, S. Lee, P. E. Vorndam, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 1381; l) G. A. Molander, K. Mautner, *J. Org. Chem.* 54 (1989) 4042.
- [2] Zur Konfigurationsstabilität von Lithium- α -oxyalkaniden: a) W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1201; b) A. Fernandez-Mayoralas, A. Marra, M. Trumtel, A. Veyrières, P. Sinay, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 2537; c) J. A. Marshall, E. D. Robinson, *ibid.* 30 (1989) 1055; d) J. M. Chong, E. K. Mar, *ibid.* 31 (1990) 1981; e) S. D. Rychnovsky, D. E. Mickus, *ibid.* 30 (1989) 3011; f) D. S. Matteson, P. B. Tripathy, A. Sarkar, K. M. Sadhu, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4399; g) R. J. Linderman, A. Ghannam, *ibid.* 112 (1990) 2392; h) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* 102 (1990) 1457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 29 (1990) 1422; i) D. Hoppe, A. Carstens, T. Krämer, *ibid.* 102 (1990) 1455 bzw. 29 (1990) 1424.
- [3] a) Zusammenfassung: D. Hoppe, T. Krämer, J.-R. Schwark, O. Zschage, *Pure Appl. Chem.* 62 (1990) 1999; b) D. Hoppe, O. Zschage, *Angew. Chem.* 101 (1989) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 65; c) O. Zschage, J.-R. Schwark, D. Hoppe, *ibid.* 102 (1990) 336 bzw. 29 (1990) 296.
- [4] Kristallstrukturen mit Spartein als Komplexligand: a) L. T. Byrne, L. M. Engelhardt, G. E. Jacobsen, W.-P. Leung, R. I. Papasergio, C. L. Raston, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1989, 105; b) A. Togni, G. Rihs, P. S. Pregosin, C. Ammann, *Helv. Chim. Acta* 73 (1990) 723.
- [5] Zur Torsionsisomerisierung und synthetischen Anwendung von *rac*-1c mit TMEDA statt Spartein: E. van Hülzen, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 411.
- [6] Kristallstrukturdaten von (S)-1c: C₂₈H₅₁N₃O₂SiLi, *M* = 496.75, orthorhombische Kristalle, Raumgruppe *P*2₁2₁2₁, *a* = 11.886(1), *b* = 13.827(2), *c* = 18.591(3) Å, *Z* = 4, ρ_{ber} = 1.080 g cm⁻³, 7970 Reflexe wurden auf einem Enraf-Nonius-Diffraktometer (CuK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, *T* = -80 °C) gemessen, von denen 2205 unabhängig waren (*R*_{int} = 0.1466) und 1955 mit *F*_o > 4 σ (*F*_o) als beobachtet angesehen wurden. Lösung mit Direkten Methoden (SHELXTL-Plus), Verfeinerung (SHELXTL-Plus) zu *R* = 0.063, *R*_w = 0.044, *w* = 1/ σ^2 (*F*_o). Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome mit festen isotropen Temperaturfaktoren auf berechneten Lagen. Die H-Atome H1, H2 und H3 wurden lokalisiert und mit einem gemeinsamen Temperaturfaktor verfeinert. Alle Berechnungen wurden auf einer Micro-Vax II durchgeführt [7-9].
- [7] A. L. Spek, *Platon 88, Program for Geometrical Analysis of Crystal Structures*, Utrecht 1988.
- [8] E. Keller, *SCHAKAL 88B, A Fortran Program for the Graphic Representation of Molecular and Crystallographic Models*, Freiburg 1988.
- [9] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320191, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] G. Boche, H. Etrudt, M. Marsch, W. Massa, G. Baum, H. Dietrich, W. Mahdi, *Angew. Chem.* 98 (1986) 84; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 104; b) D. Seebach, T. Maetzke, R. K. Haynes, M. N. Paddon-Row, S. S. Wong, *Helv. Chim. Acta* 71 (1988) 299.
- [11] H. Ahlbrecht, G. Boche, K. Harms, M. Marsch, H. Sommer, *Chem. Ber.* 123 (1990) 1853.
- [12] D. Hoppe, private Mitteilung. Inzwischen liegt auch die Kristallstruktur einer zweiten in α -Stellung Sauerstoff-substituierten Lithiumverbindung vor: Diphenyl(trimethylsilyloxy)methylolithium · 3THF. In ihr beträgt der Abstand des anionischen C-Atoms zum O-Atom 148.8(8) pm. Dieser Abstand ist deutlich länger als die in der Cambridge Structural Database gefundenen C_{sp}-OSiMe₃-Abstände (135 Angaben, Mittelwert 140.2 pm, Maximalwert 146.1 pm) wie auch die C_{sp}-OSiMe₃-Abstände (24 Angaben, Mittelwert 137.5 pm, Maximalwert 142.8 pm). Der bei (S)-1c gefundene lange C1-O1-Abstand wird damit bestätigt. A. Opel, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, unveröffentlicht.

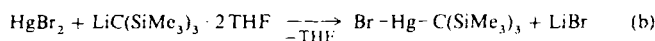
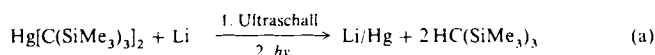
- [13] a) T. Clark, P. von R. Schleyer, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 579; b) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 6467.
- [14] a) Zusammenfassung: G. Boche, *Angew. Chem.* 101 (1989) 286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 277; experimentelle Details: b) R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 67 (1984) 224; c) W. Zarges, M. Marsch, K. Harms, W. Koch, G. Frenking, G. Boche, *Chem. Ber.*, im Druck; Berechnungen: d) S. Wolfe, *Stud. Org. Chem. (Amsterdam)* 19 (1985) 133; e) [13b].
- [15] Siehe beispielsweise P. Beak, W. J. Zajdel, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1010, zit. Lit.; bemerkenswerterweise fanden D. Seebach et al. bei einem 1-Magnesio-2-pivaloyl-1,2,3,4-tetrahydroisochinolin keine entsprechenden Bindungslängenänderungen (D. Seebach, J. Hansen, P. Seiler, J. M. Gromek, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) 1).

Solvensfreies Tris(trimethylsilyl)methylolithium**

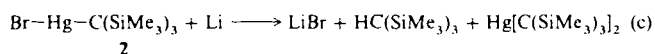
Von Wolfgang Hiller, Marcus Layh und Werner Uhl*

Substituenten mit hohem Raumanspruch stabilisieren Verbindungen mit ungewöhnlichen Strukturelementen und Eigenschaften. So gelang uns kürzlich die Synthese eines Dialans(4) mit Aluminium-Aluminium-Bindung^[1], das durch den voluminösen Bis(trimethylsilyl)methyl-Rest vor einer Disproportionierung geschützt ist. Entsprechende [Tris(trimethylsilyl)methyl]alane waren bisher nicht zugänglich, da die Umsetzung des nur als Ether- oder Aminaddukt beschriebenen Tris(trimethylsilyl)methylolithiums^[2] mit Aluminiumhalogeniden durch Etherspaltung Zersetzungsprodukte ergab^[3]. Ähnlich verhalten sich Borhalogenide; jedoch ließen sich die Schwierigkeiten dort durch Anwendung von Trimethoxyboran anstelle des Halogenids umgehen^[4]. Die Übertragung dieses Synthesepinzips auf Aluminiumverbindungen gelang uns nicht. Über solvensfreies Tris(trimethylsilyl)methylolithium **1** hofften wir, einen Zugang zu den gesuchten Organoaluminiumverbindungen zu finden.

Lösungsmittelfreie Lithiumverbindungen erhält man üblicherweise durch Umsetzung entsprechender Organoquecksilberverbindungen mit elementarem Lithium. Aufgrund der hohen sterischen Abschirmung des Bis[tris(trimethylsilyl)methyl]quecksilbers^[5] reagieren die Komponenten allerdings erst nach Ultraschallanregung und Bestrahlung mit UV-Licht: unter Angriff des recht beständigen Tris(trimethylsilyl)methyl-Radikals^[6] auf das Lösungsmittel *n*-Hexan entsteht quantitativ Tris(trimethylsilyl)methan [Gl. (a)]. Bereits bei Raumtemperatur und ohne weitere Anregung setzt sich Lithium mit Bromtris(trimethylsilyl)methylquecksilber **2** um, das aus äquivalenten Mengen Quecksilberdibromid und Alkylolithium leicht zugänglich ist [Gl. (b)]; auch hier beobachtet man aber lediglich die Bildung des Trisilylmethans, neben einer annähernd gleichen Menge des Dialkylquecksilber-Derivats [Gl. (c)].



2

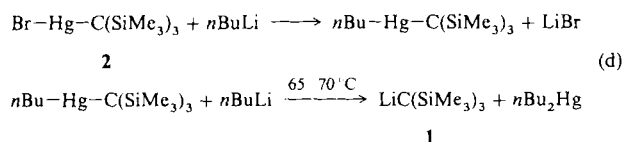


2

[*] Dr. W. Uhl, M. Layh
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, W-7000 Stuttgart 80
Dr. W. Hiller
Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen

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

Zum Erfolg führte schließlich eine von *Bickelhaupt et al.* beschriebene Methode zur Synthese von 1,3-Dilithiopropenen^[7] aus den 1,3-HgBr-Derivaten und *tert*-Butyllithium. Vermutlich aus sterischen Gründen bleibt die Reaktion dieser Organolithiumverbindung mit **2** aber auf der Stufe von (*tert*-Butyl)tris(trimethylsilyl)methylquecksilber stehen, so daß wir auf das weniger voluminöse *n*-Butyllithium zurückgreifen mußten. Gleichung (d) gibt den Reaktionsverlauf zur Synthese von **1** wieder; die als Zwischenprodukt isolierbare gemischtsubstituierte Dialkylquecksilberverbindung reagiert mit überschüssigem *n*-Butyllithium erst bei 65 bis 70 °C in der Schmelze im Laufe von 15 h zum gewünschten Produkt, das durch Umkristallisieren aus *n*-Pentan leicht von der Organoquecksilberverbindung abzutrennen ist.



1 entzündet sich spontan beim Kontakt mit Luft; bei Spuren von Sauerstoff bilden sich vor der vollständigen Oxidation charakteristisch rote Zwischenprodukte. Unter Argon ist **1** dagegen bei Raumtemperatur haltbar und thermisch sehr beständig. Während **1** in Benzol nach der kryoskopischen Molmassenbestimmung monomer vorliegt, läßt sich massenspektrometrisch, jedoch nur bei niedriger Verdampfungstemperatur und Ionisierungsenergie (340 K, 20 eV), in geringer Intensität die dimere Formeleinheit nachweisen. Das Monomer wird nicht beobachtet und tritt erst bei drastischen Bedingungen (380 K, 70 eV) auf.

Für eine Kristallstrukturbestimmung geeignete Einkristalle von **1** erhielten wir durch Umkristallisieren aus Cyclopentan. **1** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einem Li_2C_2 -Dimer in der Elementarzelle^[8]. Der Li_2C_2 -Vierring (Abb. 1) schließt ein kristallographi-

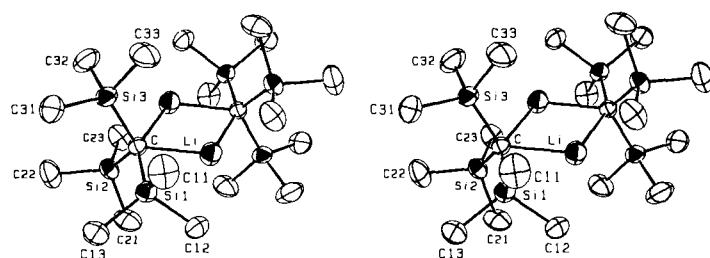


Abb. 1. Stereobild von **1** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide mit 40% Wahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome der besseren Übersicht halber nicht gezeigt). Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°]: Li-C 229.1(6), Li-C 230.3(6), C...C 394.6(5), Li...Li 235.3(9), C-Si1 185.7(3), C-Si2 184.4(3), C1-Si3 186.4(3), Si-C_M 187.2(3)–189.4(4), C-Li-C 118.4(3), Li-C-Li 61.6(2).

sches Inversionszentrum ein. Mit durchschnittlich 230 pm liegen nahezu gleich lange Li-C-Abstände vor. Sie sind über 10 pm länger als im THF-Addukt von **1** mit linearer C-Li-C-Brücke^[2], liegen aber im Bereich üblicher Li-C-Bindungslängen^[9–11]. Die Winkel im Heterocyclen unterscheiden sich beträchtlich, mit einem Li-C-Li-Winkel von 61.6° beobachtet man die für Dreizentrenbindungen erwartete Geometrie^[12]. Interessanterweise sind die Si-C-Bindungen zum anionischen C-Atom (im Mittel 185.8 pm) gegenüber den Bindungen zu den Methylgruppen (im Mittel 188.0 pm) si-

gnifikant kürzer; dies ist möglicherweise auf eine Wechselwirkung des anionischen C-Atoms mit den Siliciumatomen zurückzuführen.

Jedes Lithiumatom weist neben den beiden Bindungen zu den inneren Kohlenstoffatomen noch enge Wechselwirkungen zu zwei C-H-σ-Bindungen auf (agostische Wechselwirkungen^[13]), so daß es verzerrt tetraedrisch von vier Liganden umgeben ist (Abb. 2). Vergleichbare Strukturelemente wurden in vielen Organolithiumverbindungen^[9, 10] nachgewiesen, beispielsweise auch im Addukt von *n*-Butyllithium an Lithium-*tert*-butylalkoholat^[14], in Lithiumtetramethylboranat^[15] oder in Lithium-(μ-hydrido)tri(*tert*-butyl)alanat^[16].

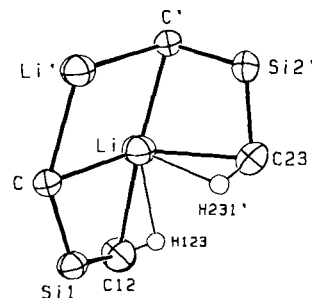


Abb. 2. Umgebung des Lithiumatoms. Die mit einem Hochstrich gekennzeichneten Atome wurden durch Spiegelung am kristallographischen Symmetriezentrum erhalten. Wichtige Abstände [pm] und Winkel [°], soweit nicht schon in Abbildung 1 angegeben: C12-Li 254.1(7), H123-Li 224(4), C23'-Li 246.6(6), H231'-Li 219(4), C'-...C-Si1 114.8(1), C'-...C-Si2 98.5(1), C'-...C-Si3 111.3(1).

Nach Tetrameren für Methyl- und Ethyllithium^[9], Hexameren für (Trimethylsilyl)methyl- und Cyclohexyllithium^[10] sowie einem Polymer in Bis(trimethylsilyl)methylithium^[11] liegt somit im dimeren Tris(trimethylsilyl)methylithium **1** ein vierter Strukturtyp für Alkylithium-Derivate vor. Nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Donoratomen ließen sich bisher dimere Organolithiumverbindungen nachweisen^[17].

Die Umsetzungen von **1** mit Aluminiumhalogeniden führen zu kristallinen Produkten, die wir gegenwärtig untersuchen.

Experimentelles

2: 7.53 g (0.0209 mol) HgBr_2 werden in 125 mL Diethylether suspendiert und bei 0 °C langsam mit 7.57 g (0.0198 mol) Tris(trimethylsilyl)methylithium-2THF, gelöst in 55 mL Diethylether, versetzt. Nach Zugabe der ersten Hälfte wird 30 min gerührt und danach die verbleibende Menge zugegeben. Nach 3 h bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert, der Rückstand in 30 mL *n*-Pentan aufgenommen und vom LiBr abfiltriert. Aus dem Filtrat kristallisiert bei –60 °C farbloser **2**. Ausbeute: 7.4 g (73%), Fp (unter Ar) = 229 °C. Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 514, ber. 512.1 g mol⁻¹. ¹H-NMR (60 MHz, C_6D_6): δ = 0.07. IR (Nujol, CsBr-Platten): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1295 w, 1265 s, 1255 s (δCH₃); 845 vs, 840 sh, 780 m (νCH₃); 675 s, 660 m, 615 m (νSiC); 460 vw, 360 vw, 310 (δSiC).

1: 11.82 g (0.0231 mol) **2** werden in 50 mL *n*-Pentan gelöst und bei 0 °C mit 18.5 mL (2.5 m, 0.0462 mol) *n*-Butyllithium in *n*-Hexan, verdünnt mit 50 mL *n*-Pentan, vereinigt. Anschließend wird auf Raumtemperatur erwärmt, 15 min gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der hochviskose Rückstand unter Rühren 15 h bei 65–70 °C belassen. Beim Abkühlen kristallisiert der Ansatz; er wird mit 180 mL *n*-Pentan behandelt und das LiBr abfiltriert. Aus der Lösung kristallisiert bei –60 °C farbloser **1**. Ausbeute: 4.43 g (81%), Fp (unter Ar) = 214–215 °C (Zers.). Molmasse (kryoskopisch in Benzol): gef. 242, ber. 238.2 g mol⁻¹. Massenspektrum (340 K, 20 eV): 476.2 (1.6%) [M^+], 245.2 (2.8%) [$\text{Li}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$]; (385 K, 70 eV): 245.2 (1.7%) [$\text{Li}_2\text{C}(\text{SiMe}_3)_3$], 238.2 (12.4) 1/2 [M^+]. ¹H-NMR (60 MHz, C_6D_6): δ = 0.22; ¹³C-NMR (62.896 MHz, C_6D_6): δ = 7.7 (SiMe₃), zentrales C-Atom nicht beobachtet. IR (Nujol, CsBr-Platten): $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] = 1250 vs (δCH₃), 1105 vw, 1000 w; 875 vs, 845 vs, 825 vs, 760 m (νCH₃); 715 w, 655 sh, 650 m, 600 m (νSiC); 522 m, br. (νLiC); 365 w, br., 320 w, br., 310 sh (δSiC + δLiC).

Eingegangen am 24. Oktober 1990 [Z 4249]

CAS-Registry-Nummern:

1, 131704-10-4; **2**, 71248-01-6; $\text{LiC}(\text{SiMe}_3)_3 \cdot 2\text{THF}$, 131684-05-4.

- [1] W. Uhl, *Z. Naturforsch.* **B43** (1988) 1113.
 [2] Z. H. Aïube, C. Eaborn, *J. Organomet. Chem.* **269** (1984) 217; C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 827; N. H. Buttrus, C. Eaborn, P. B. Hitchcock, J. D. Smith, J. G. Stamper, A. C. Sullivan, *ibid.* **1986**, 969.
 [3] Über $\text{Cl}_2\text{Al}(\text{SiMe}_3)_3$ wurde berichtet; es war aber im Rahmen unserer Untersuchungen nicht nachweisbar. C. Eaborn, M. N. El-Kheli, N. Retta, J. D. Smith, *J. Organomet. Chem.* **249** (1983) 23.
 [4] S. S. Al-Juaid, C. Eaborn, M. N. A. El-Kheli, P. B. Hitchcock, P. D. Likkiss, M. E. Molla, J. D. Smith, J. A. Zora, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1989**, 447; R. Boese, P. Paetzold, A. Tapper, R. Ziembinski, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1057.
 [5] F. Glockling, N. S. Hasmane, V. B. Mahale, J. J. Swindall, *J. Chem. Res. Miniprint* **1977**, 1201.
 [6] A. R. Bassindale, A. J. Bowles, M. A. Cook, C. Eaborn, A. Hudson, R. A. Jackson, A. E. Jukes, *Chem. Commun.* **1970**, 559.
 [7] J. W. F. L. Seetz, G. Schat, O. S. Akkerman, F. Bickelhaupt, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 6848.
 [8] Kristallstruktur von **1**: Diffraktometer CAD-4; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung; Raumtemperatur; Programme VAXSDP und Molen; triklin, $P\bar{1}$; $a = 888.30(7)$, $b = 900.38(4)$, $c = 1119.01(6)$ pm; $\alpha = 101.863(4)$, $\beta = 102.179(6)$, $\gamma = 109.576(5)$; $V = 786.3 \text{ \AA}^3$; $Z = 1$; $\mu = 2.67 \text{ cm}^{-1}$; Kristallabmessungen $0.2 \times 0.2 \times 0.4$ mm; $\theta/2\theta$ -Scan; 2412 Meßwerte $> 3\sigma(I)$; 236 Parameter; Atome außer H anisotrop, H isotrop verfeinert; $R = 0.043$; $R_w = 0.043$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54744, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [9] E. Weiss, T. Lambertsen, B. Schubert, J. K. Cockcroft, A. Wiedenmann, *Chem. Ber.* **123** (1990) 79; H. Dietrich, *J. Organomet. Chem.* **205** (1981) 291.
 [10] B. Teclé, A. F. M. M. Rahman, J. P. Oliver, *J. Organomet. Chem.* **317** (1986) 267; R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 6048.
 [11] J. L. Atwood, T. Fjeldberg, M. F. Lappert, N. T. Luong-Thi, R. Shafir, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1163.
 [12] J. C. Huffman, W. E. Streib, *Chem. Commun.* **1971**, 911; J. F. Malone, W. S. McDonald, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1972**, 2646, 2649.
 [13] M. Brookhart, M. L. H. Green, L.-L. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **36** (1988) 1.
 [14] M. Marsch, K. Harms, L. Lochmann, G. Boche, *Angew. Chem.* **102** (1990) 334; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **29** (1990) 308.
 [15] W. E. Rhine, G. Stucky, S. W. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 6401.
 [16] W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **570** (1989) 37.
 [17] W. Bauer, G. Müller, R. Pi, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* **98** (1986) 1130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 1103; D. Stalke, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 833; W. Moene, M. Vos, F. J. J. de Kanter, G. W. Klumpp, A. L. Spek, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 3463.

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, W-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.

Pharmaforschung im Überblick

Comprehensive Medicinal Chemistry. The Rational Design, Mechanistic Study and Therapeutic Application of Chemical Compounds. 6 Bände. Herausgegeben von C. Hansch, P. G. Sammes und J. B. Taylor. Pergamon Press, Oxford 1990. Geb. \$ 1995.00 (Einzelband: \$ 350.00). – ISBN (Gesamtwerk) 0-08-032530-0

Band 1: General Principles. Bandherausgeber: P. D. Kennewell. XV, 811 S. – ISBN 0-08-037057-8

Der erste Band der Reihe ist thematisch sehr heterogen; es wird versucht, die Entwicklung der Medizinischen Chemie als Chronologie der Einführung neuer Pharmaka und als Geschichte der Pharmaindustrie nachzuzeichnen. Die unter-

schiedlichen Rahmenbedingungen und Ausgangspositionen der Industrie im deutschsprachigen Raum, in England und in den USA und die daraus resultierende, unterschiedliche Entwicklung werden diskutiert. Die Rolle des Gesetzgebers und der öffentlichen Kontrollinstanzen (FDA z. B.) bei der Durchsetzung von Qualitätsmaßstäben wird als wichtiger Faktor herausgestellt, der zur Stärkung der deutschen und amerikanischen Pharmaunternehmen schon vor dem ersten Weltkrieg führte.

Die Chronologie der Einführung von Wirkstoffen ist weder chronologisch noch vollständig beschrieben. Sicher ist eine erschöpfende Behandlung dieses Themas im gegebenen Rahmen nicht erreichbar, dennoch sucht man vergebens nach manchen Meilensteinen, z. B. lipidsenkenden Aryloxy-carbonsäuren („Fibrate“), HMG-CoA-Reduktase-Inhibitoren („Lovastatin“) und Calcium-Antagonisten vom Dihydropyridintyp; dagegen wird Verbindungen wie LSD, Tetrahydrocannabinol und Chloramin-T ein ihrer Bedeutung nicht entsprechender breiter Umfang eingeräumt. Antibakterielle Wirkstoffe und ihre Entwicklung werden eingehend diskutiert, allerdings nur auf Peneme und Cepheme begrenzt. Keine Erwähnung finden dagegen die Chinolone und die Carbapeneme. Der wichtige Beitrag der Azole zur Therapie der Mycosen wird ebenfalls ignoriert. Kurze Abhandlungen über ägyptische, griechische und arabische Medizin neben zwei eigenständigen Kapiteln über chinesische und indische Volksmedizin vervollständigen diese – nicht immer gelungene – historische Einführung.

Der zweite Teil „Targets of Biological Active Molecules“ gelangt in der logischen Einteilung von Grundzügen der Anatomie und Physiologie über die Zell-Architektur zu den eigentlichen makromolekularen Targets und leitet hierbei Prinzipien der allgemeinen Pharmakologie, z. B. der Rezeptortheorie, ab.

Aufgrund der erfreulichen Knappheit der Einführung in die Anatomie und Physiologie kann auch beim eigentlichen