

- bei etwa 7 keV und ein Röhrenstrom von etwa 2 mA. $6 \cdot 4 \text{ PF}_6$ wurde in einer auf einem Edelstahlprobenkopf aufgetragenen Schicht von wenig 3-Nitrobenzylalkohol gelöst. Die Spektrenaufnahme erfolgte im Positiv-Ionen-Modus mit einer Scangeschwindigkeit von 30 s pro Zehnerpotenz m/z -Werte.
- [8] $^1\text{H-NMR}$ von $6 \cdot 4 \text{ PF}_6$ (400 MHz): bei -60°C in CD_3COCD_3 : $\delta = 3.29-4.15$ (64 H, m, OCH_2) 3.70 (4 H, br s, „besetztes“ $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 5.97 (8 H, br s, $\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}$), 6.25 und 6.36 ($2 \times 4 \text{ H}$, $2 \times \text{d}$, benachbarte „unbesetzte“ $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 6.91 (4 H, s, gegenüberliegendes „unbesetztes“ $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 8.00 (8 H, br s, C_6H_4), 8.13 (8 H, br d, $m\text{-bpy-H}$), 9.27 (8 H, br d, $o\text{-bpy-H}$), 9.27 (8 H, br d, $o\text{-bpy-H}$); bei $+80^\circ\text{C}$ in CD_3CN : $\delta = 3.70-3.87$ (64 H, m, OCH_2), 5.72 (8 H, s, $\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}$), 5.76–6.30 (16 H, br m, „besetzte“ und „unbesetzte“ $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 7.74 (8 H, d, $m\text{-bpy-H}$), 7.78 (8 H, s, C_6H_4), 8.89 (8 H, d, $o\text{-bpy-H}$).
- [9] Wie kürzlich gezeigt wurde, verhält sich ein aus einer von zwei Hydrochinonringen unterbrochenen Polyetherkette mit großen Triisopropylsilylendgruppen und einem umschließenden tetrakationischen Cyclobis(paraquat-*p*-phenyl)-Makrocyclus aufgebautes [2]-Rotaxan wie ein molekulares Weber-Schiffchen: P. L. Anelli, N. Spencer, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 5131.
- [10] J. Jurczak, R. Ostaszewski, M. Pietraszkiewicz, P. Salanski, *J. Incl. Phenom.* 5 (1987) 553.
- [11] Für einen Überblick über die Anwendung sehr hoher Drücke in der chemischen Synthese siehe N. S. Isaacs, A. V. George, *Chem. Br.* 23 (1987) 47.
- [12] $^1\text{H-NMR}$ von $7 \cdot 8 \text{ PF}_6$ (400 MHz, CD_3CN): bei -40°C : $\delta = 3.30-3.35$ (8 H, m, $\alpha\text{-OCH}_2$), 3.39 (8 H, br s, „besetztes“ $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 3.46–3.52 (8 H, m, $\theta\text{-OCH}_2$), 3.54–3.60 (8 H, m, $\beta\text{-OCH}_2$), 3.65–3.72 (8 H, m, $\gamma\text{-OCH}_2$), 3.75–3.80 (8 H, m, $\eta\text{-OCH}_2$), 3.80–3.83 (8 H, m, $\delta\text{-OCH}_2$), 3.83–3.90 (16 H, br s, ε - und $\zeta\text{-OCH}_2$), 5.61 (16 H, br s, $\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}$), 6.10 (8 H, s, „unbesetzte“ $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 7.59 (16 H, d, $m\text{-bpy-H}$), 7.70 (16 H, s, C_6H_4), 8.80 (16 H, d, $o\text{-bpy-H}$); bei $+80^\circ\text{C}$: $\delta = 3.66-3.70$, 3.73–3.77, 3.80–3.84, 3.84–3.88 ($4 \times 16 \text{ H}$, m, OCH_2), 5.05 (16 H, br s, „besetzte“ und „unbesetzte“ $\text{OC}_6\text{H}_4\text{O}$), 5.71 (16 H, s, $\text{CH}_2\text{N}^{\oplus}$), 7.78 (16 H, d, $m\text{-bpy-H}$), 7.79 (16 H, s, C_6H_4), 8.89 (16 H, d, $\alpha\text{-bpy-SH}$).
- [13] Für eine Definition der Translationsisomerie siehe G. Schill, K. Rissler, H. Fritz, W. Vetter, *Angew. Chem.* 93 (1981) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 187; G. Schill, N. Schweickert, H. Fritz, W. Vetter, *ibid.* 95 (1983) 909 bzw. 22 (1983) 889. Wir danken einem der Gutachter, daß er uns auf diese Bezeichnung aufmerksam gemacht hat. Wahrscheinlich tritt bei der entarteten Umlagerung der beiden in Schema 3 dargestellten Spezies das Translationsisomer, bei dem die Cyclophan-Tetrakationen benachbarte „Bahnhöfe“ besetzen, als Zwischenprodukt auf. Für $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Detektion reicht seine Konzentration jedoch bei weitem nicht aus.
- [14] Für eine kurze Diskussion dieses Konzepts siehe J. F. Stoddart in C. Brown (Hrsg.): *Chirality in Drug Design and Synthesis*, Academic Press, London 1990, S. 53–81.
- [15] A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, unveröffentlichte Ergebnisse.

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.

Transition Metals in Total Synthesis. Von P. J. Harrington. Wiley, Chichester 1990. xvi, 484 S., geb. £ 47.50. – ISBN 0-471-61300-2

Die äußerst begrüßenswerte Absicht dieses Buches ist es, den Wert erprobter übergangsmetallorganischer Methoden am Beispiel von Anwendungen in Schlüsselpositionen von Totalsynthesen zu demonstrieren. Es wendet sich, so der Autor im Vorwort, sowohl an fortgeschrittene Studenten als auch an Chemiker in der Praxis.

Das gut gebundene Buch, dessen sauber gesetzter Text in einem gewissen Kontrast zu den eher unprofessionellen Formelbildern steht, ist in vierzehn Kapitel unterteilt und mit einem Sachregister ausgestattet. Jedes Kapitel ist an ein oder zwei strukturell verwandten Zielverbindungen aufgehängt und beginnt stets mit einer Erläuterung von deren Herkunft und biologischen Aktivität. Anschließend wird jeweils eine Klasse übergangsmetallorganischer Verbindungen recht ausführlich beschrieben, wobei zunächst Herstellungsverfahren und dann typische Reaktivitäten abgehandelt werden. Eine

schematisch („Synform-artig“) dargestellte und knapp kommentierte Totalsynthese der „Aufmacherverbindung(en)“, in der diese Metallorganica dann eine zentrale Rolle spielen, beschließt ein jedes Kapitel. Auf diese Weise wird eine eher kleine, aber durchaus sinnvoll getroffene Auswahl von C-C-Verknüpfungsmethoden vorgestellt, in denen Übergangsmetallkomplexe entweder als Katalysatoren (z. B. Heck-Reaktion, allylische Alkylierung, Stille-Kupplung, Vollhardt-Cyclisierung), als stöchiometrische Reagentien (Pauson-Khand-Reaktion, Tebbe/Grubbs- und Schwartz-Chemie) oder als Synthesebausteine (Reaktionen an Cr-, Fe- und Co-Carbonyl- π -Komplexen, Dötz-Reaktion) Verwendung finden.

Das Buch macht beim ersten Blättern einen soliden Eindruck: Man erkennt sofort das Bemühen des Autors, dem Leser einen breiten Überblick vor allem über den präparativen Anwendungsbereich der jeweiligen Methode zu geben. Daß er sich dabei gelegentlich in Aufzählungen verliert, wobei er auch vor zehnteiligen Tabellen nicht zurückschreckt, sei verziehen. Bei der ebenfalls recht ausführlichen Erläuterung der Mechanismen wäre allerdings eine noch stärkere Betonung der gemeinsamen und grundlegenden Prinzipien übergangsmetallorganischer Reaktionen wünschenswert gewesen.

Anlaß zu Kritik bieten nicht nur die relativ vielen fehlerhaften Formelbilder (allein auf S. 210 finden sich in vier von zwölf Formeln insgesamt sechs Fehler) wie die zu Fünfringen verengten C-Ringe zweier Steroide (S. 233), das scheinbar epimerisierte 17- β -Estradiol (S. 202), ein versehentlich partiell hydriertes Aren (S. 212) oder ein Produkt mit gewandelter Methoxygruppe (S. 331). Auch die Kennzeichnung nicht isolierbarer Zwischenstufen (durch eckige Klammern) erfolgt nicht konsequent, was ebenso störend wirkt wie die Tatsache, daß die (relative) Stereochemie in vielen Formeln nicht oder nur unvollständig angegeben wird.

Apropos Stereochemie: Es ist schade, daß in diesem Buch (fast) keine Differenzierung zwischen absoluter und relativer Konfiguration vorgenommen wird. Schon die Zielverbin-

dungen (mit biologischer Wirkung) werden meist als Racemate vorgestellt (z. B. (\pm)-Estron, S. 200), und die ausgewählten Synthesen führen dann ebenfalls nur zu den racemischen Gemischen. Diejenigen Leser, die auch die Kontrolle der absoluten Konfiguration als eine wichtige Aufgabe erachten, werden sich so jedenfalls nur bedingt von der Nützlichkeit übergangsmetallorganischer Methoden überzeugen lassen. Der Begriff „Enantioselektivität“ taucht zwar in einem Abschnitt auf, aber nicht im Zusammenhang mit einer Synthese, und bezeichnenderweise handelt es sich bei gleich zwei der dort (S. 74/75) abgebildeten „chiralen“ Liganden (laut Formelbild) um *meso*-Verbindungen. Daß Stereochemie nicht gerade das Steckpferd des Autors zu sein scheint, offenbart sich besonders deutlich im Kapitel 11, in dem es um Tricarbonylchrom-komplexierte Arene geht. Nachdem der Autor den Leser davon überzeugt hat, daß derartige Verbindungen chiral sein können, heißt es wörtlich (S. 337): „To illustrate, complexation of racemic 1-indanol can produce as many as four diastereomers. In fact, complexation occurs exclusively on the same face as the hydroxyl group. The pair of diastereoisomeric complexes are separable. Oxidation of the (S)-isomer affords a single complex of indanone“. Dies ist nun gleich an mehreren Stellen schlichtweg falsch. Richtig müßte es lauten: „... as many as four stereoisomers (two diastereoisomeric pairs of enantiomers). In fact, complexation occurs diastereoselectively on the same face as the hydroxyl group. The pair of enantiomeric complexes may be separated by classical resolution techniques (via diastereomer formation). Oxidation of the (1S)-isomer...“.

Auch andere Fehler, wie etwa die Überführung eines Ketons in ein Epoxid mit Hilfe des Dimsyl-Anions (S. 140), oder das (unwahrscheinliche) Auftreten des freien Cyclobutadiens als Zwischenstufe bei der Herstellung seines $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexes aus 3,4-Dichlorcyclobuten (S. 98), wirken nicht gerade vertrauensbildend.

Im übrigen läßt die Aktualität des Buches ebenfalls sehr zu wünschen übrig. Man findet zwar eine Handvoll Literaturzitate aus den Jahren 1987 (meist Selbstzitate) und 1988, aber der durchschnittliche Stand der Ausführungen ist deutlich früher anzusetzen. Hätte sich der Autor der Mühe unterzogen, die neuere Literatur zu recherchieren und einzuarbeiten, wären ihm auch eine Reihe weiterer Peinlichkeiten erspart geblieben. Daß er z. B. im Zusammenhang mit den Synthesen von (\pm)-Acorenon und (\pm)-Acorenon B (Kapitel 11) die 1986 erschienen Arbeiten von M. Uemura et al. unerwähnt läßt, ist anzukreiden. Mit der Feststellung „Stereo-specific syntheses of A and B would improve both syntheses significantly“ (S. 343), entlarvt er jedoch seine Unkenntnis, denn genau dieses Problem wurde von Uemura gelöst. An anderer Stelle ist von der Herstellung $\text{Cr}(\text{CO})_3$ -komplexierter Benzolderivate durch Transkomplexierung bei 200°C die Rede (S. 318/319), und man liest: „Thus, the naphthalin complex should be most suitable for preparation of new arene complexes by arene exchange“. Es ist kaum zu glauben, daß hier nicht die von Kündig (vor mehreren Jahren) eingeführte, und mittlerweile auch von anderen adaptierte Methode zitiert wird, bei der in der Tat der Naphthalinkomplex als Reagens (bei milden 70°C) Verwendung findet.

Die Schwächen des Buches sind eklatant. Daß es auch Stärken hat, soll darüber nicht in völlige Vergessenheit geraten. Viele Kapitel sind durchaus gut lesbar, interessant und didaktisch sinnvoll aufbereitet. Ob der Autor allerdings seinem Anspruch gerecht wird, einem breiteren Kreis an Synthesen interessierter Leser den Nutzen übergangsmetallorganischer Methoden überzeugend nahezubringen, mag bezweifelt werden, nicht zuletzt auch deshalb, weil fast kein Vergleich mit alternativen Synthesemethoden vorgenommen

wird. Und wenn als „Verkaufsargument“ für eine Synthese der günstige Preis eines Eduktes hervorgehoben wird (z. B. der von 2-Methylanisol), wird mancher Leser fast ärgerlich reagieren, wenn er erfährt, daß der Preis des dann in stöchiometrischen Mengen benötigten Übergangsmetallreagens um ein Vielfaches höher liegt, aber unerwähnt bleibt. Dabei gibt es doch so viele wirklich gute Argumente und Beispiele, die den Wert von Übergangsmetallen für die Totalsynthese – auch von nicht-racemischen Zielverbindungen – eindrucksvoll belegen.

Fazit: Die Intention des Autors ist sehr begrüßenswert, die in mancherlei Hinsicht mangelhafte Qualität und Aktualität der Ausführungen schmälern seinen Wert jedoch erheblich. Wer unverbindlich etwas schmökern möchte, wird durchaus interessante Anregungen und Einsichten aus diesem Buch ziehen können. Wer aber, insbesondere als „Einsteiger“, Literatur zum Thema „Anwendung von Übergangsmetallen in der organischen Synthese“ sucht, ist mit anderen und zudem preiswerteren Monographien, z. B. dem „Collman/Hegedus/Norton/Finke“ und/oder einer Sammlung neuerer Übersichtsartikel zu den einzelnen Themenbereichen besser beraten. Die Marktlücke, in die dieses Buch zielte, bleibt vorerst offen.

Hans-Günther Schmalz [NB1161]

Institut für Organische Chemie
der Universität Frankfurt/M.

Lebensmittel- und Umweltanalytik. Von H. G. Maier. Steinkopff, Darmstadt 1990. XVIII, 323 S., Broschur DM 48.00. – ISBN 3-7985-0789-9

Das vorliegende Buch bietet eine Einführung in klassische und moderne analytische Methoden, vor allem aus dem Bereich der Lebensmittelchemie; es ist aus drei UTB-Taschenbüchern des gleichen Autors hervorgegangen. Im Vorwort erläutert der Autor sein Ziel, möglichst viele Methoden in ihrem Grundprinzip zu beschreiben und ihre wichtigsten Anwendungen aufzuzählen.

Nach einigen kurzen Anmerkungen zu Probenvorbereitung und Auswertung von Ergebnissen werden im dritten Kapitel klassische Analysenverfahren vorgestellt wie die Bestimmung von Trockenmasse, Wassergehalt, Asche, Protein, Fett und Kohlenhydraten. In anschließenden Kapiteln werden relevante Methoden der instrumentellen Analytik beschrieben. So sind im vierten Kapitel die sogenannten optischen Methoden zusammengefaßt; Molekül- und Atom-spektrometrie sowie Polarimetrie, Refraktometrie und Mikroskopie werden vorgestellt. Einer sehr kurzen Einführung in die Massenspektroskopie (5S.) folgt die Beschreibung chromatographischer Techniken (DC, GC, HPLC, Permeationschromatographie, Ionenaustauschverfahren u. a.). In zwei weiteren Kapiteln werden elektrochemische Methoden (z. B. Konduktometrie, Potentiometrie, Voltammetrie, Polarographie) sowie Techniken der Elektrophorese (Papier- und Dünnschichtelektrophorese, Gelelektrophorese, Isoelektrische Fokussierung u. a.) behandelt. Ein weiteres Kapitel ist biologischen und biochemischen Methoden gewidmet. Hier werden enzymatische Analysen, immunologische Verfahren, mikrobiologische Tests sowie die sensorische Prüfung von Lebensmitteln vorgestellt. Den Abschluß des Buches bilden einige kurze Kapitel über Isotopenbestimmung, Erfassung der physikalischen Beschaffenheit sowie spezielle Schnellmethoden.

Die einzelnen Methoden werden – gegliedert nach Prinzip, apparativem Aufbau, Arbeitstechnik, ausgewählten Anwendungen sowie Vor- und Nachteilen – kurz und leicht ver-