

1 % ee) die Enantiomerenreinheit des Edukts zu $40 \pm 1\%$ erhalten. Offenbar trägt neben **24** auch **23** zur Bildung von **25** bei.

Wie unsere Ergebnisse zeigen, wird die Stereochemie von Norbornyl \rightarrow Norpiny-Umlagerungen durch die Wahl der Substituenten stark beeinflußt. Im Gegensatz zu den *exo*-selektiven 2-Norbornyl-Kationen haben 2-Norpiny-Kationen keine „angeborene“ Stereopräferenz. Die hier beobachteten Effekte spiegeln die σ - oder π -Delokalisierung der kationischen Zwischenstufen unverfälscht wider. In günstigen Fällen (**23**, **24**) können in einer Umlagerung beide Strukturtypen nacheinander auftreten und durch Nucleophile abgefangen werden.

Eingegangen am 20. Oktober 1992 [Z 5635]

- [1] Zusammenfassungen: G. D. Sargent in *Carbonium Ions* (Hrsg.: G. A. Olah, P. von R. Schleyer), Vol. III, Wiley, New York, 1972, S. 1099; H. C. Brown: *The Nonclassical Ion Problem* (with comments by P. von R. Schleyer), Plenum, New York, 1977; W. Kirmse, *Top. Curr. Chem.* **1979**, *80*, 125; V. A. Barkhash, *ibid.* **1984**, *116*, 1; P. Vogel: *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, 1985; D. Lenoir, Y. Apeloig, D. Arad, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 661.
[2] Nach Kraftfeldrechnungen beträgt die Spannungsenergie von Bicyclo-[3.1.1]heptan (Norpinan, **5**, X = H) $143.8 \text{ kJ mol}^{-1}$, die von Bicyclo-[2.2.1]heptan, **1**, X = H) 63.2 kJ mol^{-1} ; W. F. Maier, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1981.
[3] Zusammenfassung: W. Kirmse, *Acc. Chem. Res.* **1986**, *19*, 36.
[4] P. Yates, R. J. Crawford, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 1561; R. A. Blattel, P. Yates, *Tetrahedron Lett.* **1972**, *1069*, 1071; C. J. Collins, I. T. Glover, M. D. Eckart, V. F. Raen, B. M. Benjamin, B. S. Benjaminov, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 899; R. Siegfried, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1472.
[5] W. Kirmse, G. Arend, R. Siegfried, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 174; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 165; W. Kirmse, G. Arend, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2738, 2746; W. Kirmse, R. Siegfried, *ibid.* **1972**, *105*, 2754; W. Kirmse, K. Loosen, *ibid.* **1981**, *114*, 400; W. Kirmse, N. Knöpfel, K. Loosen, R. Siegfried, H.-J. Wroblowsky, *ibid.* **1981**, *114*, 1187; K. Banert, W. Kirmse, H.-J. Wroblowsky, *ibid.* **1983**, *116*, 3591.
[6] W. Kirmse, F. Söllenböhmer, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1728; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1667.
[7] Strecker-Synthese liefert **11** im Gemisch mit *exo*-2-Aminobicyclo[2.2.1]-heptan-*endo*-2-carbonitril: H. S. Tager, H. N. Christensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 968. Einzelheiten zur Trennung der Isomere und ihrer Desaminierungsprodukte (R. Siegfried) werden in *Chem. Ber.* veröffentlicht.
[8] G. Eichberger, G. Penn, K. Faber, H. Griengl, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2843.
[9] Heptakis(2,6-di-O-methyl-3-O-trifluoracetyl)- β -cyclodextrin in OV 1701: H. P. Nowotny, D. Schmalzing, D. Wistuba, V. Schurig, *J. High Resolut. Chromatogr.* **1989**, *12*, 393. **12** wurde als N-Trifluoracetyl-Derivat analysiert.
[10] K.-R. Gassen, Dissertation, Universität Bochum, 1985.
[11] W. Kirmse, N. Knöpfel, K. Loosen, R. Siegfried, H.-J. Wroblowsky, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 1187.
[12] Zur Darstellung von **21** aus Bicyclo[3.1.1]hept-2-en vgl. W. Kirmse, H.-J. Wroblowsky, *Chem. Ber.* **1983**, *116*, 2486.

BÜCHER

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an den Buchredakteur Dr. Gerhard Karger, Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, W-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Buchbesprechungen

Salt Effects in Organic and Organometallic Chemistry. Von A. Loupy und B. Tchoubar. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1992. XVI, 315 S., geb. 164.00 DM. – ISBN 3-527-28025-1/0-89573-954-2

Wer kennt diese Schwierigkeiten nicht? Eine Reaktion verläuft nicht mit der nötigen Geschwindigkeit, oder die gewünschte Selektivität läßt sich nicht realisieren. Ein offensichtlicher Ausweg aus diesem alltäglichen Problem besteht in einer Variation des Lösungsmittels. Weniger gut bekannt ist die Tatsache, daß sich auch durch die Zugabe chemisch inerter Salze Reaktionsgeschwindigkeiten, Gleichgewichte sowie Regio- und Stereoselektivitäten drastisch beeinflussen lassen. Insbesondere spezifische Salzeffekte, die nicht nur auf der Konzentration und der Ladung der Ionen, sondern auch auf der chemischen Natur des Salzes beruhen, haben bisher

kaum Eingang in das Arsenal des präparativ arbeitenden Chemikers gefunden. Eine Ursache hierfür ist wahrscheinlich, daß es bisher keine Zusammenfassung des in der Literatur verstreuten Datenmaterials gab. Die wohl erste Monographie über Salzeffekte in der Organischen und der Organometallchemie liegt nun von den französischen Autoren Loupy und Tchoubar vor, und auf dem Einband wird eine Goldgrube an Informationen, Erfahrungen und Ideen versprochen. Wird das Buch diesem Anspruch gerecht? Weitgehend ja!

Nach einer kurzen Einführung in die Klassifizierung von Salzeffekten werden die Einflüsse von Salzen auf die Geschwindigkeit von Substitutions- und Additionsreaktionen beschrieben. Daran schließt sich ein Überblick über die Beeinflussung des regio- und stereochemischen Verlaufs von Reaktionen durch den Zusatz von Salzen an. Schließlich wird der Einfluß von Salzen auf die Lage von Gleichgewichten sowie die Bedeutung von Salzeffekten in der Organometallchemie besprochen; letzterer Teil ist (entgegen der mit dem Titel des Buches geweckten Erwartung) recht knapp gehalten. Ein Appendix, in dem einige der in den vorherigen Kapiteln verwendeten generellen Konzepte zusammengefaßt werden (z.B. Klassifizierung von Lösungsmitteln, harte und weiche Säuren und Basen), beschließt den Band.

Diese Monographie ist eine englische Übersetzung des gleichnamigen, 1988 in Frankreich erschienenen Buches. Die Gelegenheit, neuere Entwicklungen zu berücksichtigen, wurde aber leider nicht genutzt, so daß im allgemeinen nur Referenzen bis 1988 enthalten sind; lediglich im Anhang werden einige wenige Arbeiten aus den Jahren 1988–1990 erwähnt. Sachliche Fehler sind selten (z. B. Gleichung 7-94 auf S. 270) und kaum sinnentstellend. Die auf Seite 175 beschriebenen Salzeffekte bei Cuprat-Additionen an chirale Michael-Acceptoren wurden sachlich richtig, jedoch anhand der falschen Stereoisomere dargestellt. Das nur fünf Seiten umfassende Sachregister ist kaum eine Hilfe bei der Suche nach

spezifischen Themenkreisen (hier sollte man das stark untergliederte Inhaltsverzeichnis konsultieren), und ein Autorenregister fehlt (wie in letzter Zeit leider üblich geworden); es würde den Nutzen des Buches erheblich steigern, wenn diese Mängel bei einer Neuauflage behoben würden.

Der Versuch der Autoren, die in weit über 1000 Referenzen enthaltenen Informationen sinnvoll zu gliedern, ist weitgehend gelungen. Bei der Beschreibung der Phänomene wird auf mathematische Ableitungen weitgehend verzichtet. Angesichts der Datenfülle verwundert es nicht, daß der „rote Faden“ an einigen Stellen verlorengeht und einer reinen Aufzählung von Befunden weicht; dies ist jedoch kein Nachteil, da so auch Randgebiete erfaßt werden, die andernfalls keine Berücksichtigung gefunden hätten. Besonders nützlich erscheinen den Rezensenten die umfangreichen Abschnitte über Salzeffekte bei regio- und stereoselektiven Reaktionen; auf diesem Gebiet tätige Chemiker werden hierin eine Vielzahl von Anregungen finden, so daß sich auch die private Anschaffung dieser Monographie lohnt. Dieser Band sollte trotz knapper Etats in keiner Bibliothek fehlen.

Norbert Krause und Robert Wagner

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Molecular Design of Electrode Surfaces. (Reihe: Techniques of Chemistry, Vol. 22, Reihenherausgeber: A. Weissberger, W. H. Saunders Jr.) Herausgegeben von R. Murray. Wiley, Chichester, 1992. XI, 427 S., geb. 105.00 £. – ISBN 0-471-55773-0

Der Titel klingt vielversprechend, spiegelt er doch den Wunsch eines jeden Elektrochemikers nach Elektroden mit maßgeschneiderten Oberflächeneigenschaften wider. Man ahnt jedoch, daß es sich hier um chemisch modifizierte Elektroden handeln könnte und weiß dann sofort, daß der Titel das Ziel und (noch) nicht die Wirklichkeit beschreibt. In der Tat behandelt das von Royce Murray herausgegebene Multiautorenwerk ein zur Zeit in der Elektrochemie sehr aktuelles und vielbearbeitetes Gebiet: die chemische Modifizierung von Elektrodenoberflächen mit der Maßgabe, optimale katalytische Eigenschaften zu erzielen. Die Idee ist verlockend, auch wenn sich in Wirklichkeit Stabilität der modifizierten Oberflächen und Elektronentransfereigenschaften oft reziprok zueinander verhalten.

Das Buch beginnt mit einem einführenden Artikel von R. Murray über die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten modifizierter Elektroden, die mit 442 Literaturhinweisen gut dokumentiert sind. Ihm folgt ein Beitrag von G. N. Salaita und A. T. Hubbard über die Adsorption von organischen Molekülen an wohldefinierten Einkristalloberflächen. Die Autoren setzen den Schwerpunkt auf ihre Untersuchungen im Ultrahochvakuum mittels Elektronenbeugung, Auger-Spektroskopie und Elektronenenergieverlustspektroskopie und demonstrieren sehr eindrucksvoll, welche Fülle von detaillierten Strukturinformationen über das adsorbierte Molekül auf diese Weise gewonnen werden kann. Der dritte Beitrag befaßt sich im wesentlichen mit Langmuir-Blodgett-Filmen, wobei sich die gezeigten Beispiele ausschließlich auf Arbeiten des Autors J. S. Facci mit C₁₈-Ferrocen beschränken. Damit, so scheint es mir, ist das sehr interessante Gebiet der Langmuir-Blodgett-Filme leider unterrepräsentiert. Die beiden nächsten Kapitel von M. Majda bzw. von C. P. Andrieux und J.-M. Saveánt behandeln Redox-Polymeren, wobei das erste sich hauptsächlich auf die Transportmechanismen für Elektron und Gegenladung im Polymer konzentriert, während im zweiten katalytische Prozesse an mit Redoxpo-

lymeren beschichteten Elektroden diskutiert werden. Das sechste Kapitel von J. A. Bard und T. Mallonk beschreibt die chemische Modifizierung von Elektrodenoberflächen mit mikroporösen Substanzen wie Zeolithen, während in Kapitel 7 C. R. Leidner einen kurzen Überblick über den Ladungstransport in Polymeren gibt, die mit Metall-Komplexen (vornehmlich der VIII. Gruppe) dotiert sind. In Kapitel 8 zeigen N. Oyama und T. Ohsaka, wie man mit der Voltammetrie (hauptsächlich Stromtransienten) Informationen über den Ladungstransport (in Form eines Diffusionskoeffizienten) gewinnen kann. Das Buch schließt mit einem Beitrag von C. R. Martin und L. S. Van Dyke über Massen- und Ladungstransport in elektronisch leitenden Polymeren (Polyacetylen, Polyppyrrol usw.).

Der Herausgeber lobt sein Werk als das erste, das die gesamte Breite des Gebietes der modifizierten Elektroden erfaßt, und nach Durchsicht des Buches bin ich geneigt, mich dieser Meinung anzuschließen. Es ist Royce Murray nicht nur gelungen, kompetente Autoren für sein Buch zu gewinnen, sondern er hat auch aus den Einzelbeiträgen ein einheitliches Ganzes geformt, das in der Tat einen sehr guten Überblick über dieses komplexe Thema bietet. Dabei ist dieses Buch keinesfalls eine Einführung für den Außenstehenden in das Gebiet der modifizierten Elektroden. Dafür wird zu wenig auf die Grundlagen eingegangen, und die einzelnen Probleme werden meist nur sehr kurz behandelt (oft wird nur auf die Originalliteratur verwiesen). Das Buch gibt jedoch einen ausgezeichneten Überblick über die unterschiedlichen Ziele, Lösungsansätze und den gegenwärtigen Stand der Forschung. Die zahlreichen Zitate bei den einzelnen Kapiteln unterstreichen den Charakter des Buches als ein Nachschlagewerk. In dieser Hinsicht habe ich nur das Register als ausgesprochenes Manko empfunden, da es nicht sehr ausführlich ist und zumindest in den von mir geprüften Fällen (z. B. prussian blue) nur zu den eher unwichtigen Textstellen führte, wichtige Passagen aber unerwähnt ließ. Im großen und ganzen ist es jedoch ein Buch, das dem Fachmann und den einschlägigen Bibliotheken zum Kauf sehr empfohlen werden kann.

Dieter M. Kolb
Abteilung für Elektrochemie
der Universität Ulm

Chemical Information Management. Von W. A. Warr und C. Suhr. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992. XIII, 261 S., geb. 128.00 DM. – ISBN 3-527-28366-8

Gleich im Vorwort dieses Buches fallen zwei Dinge auf: Erstens wird es ungewöhnlicherweise dazu benutzt, neuere Literatur anzuführen, die im Text nicht mehr berücksichtigt werden konnte, und zweitens klärt es darüber auf, daß dieses Werk zum großen Teil ein Nachdruck eines entsprechenden Kapitels aus dem Ullmann (Band B1, Kap. 12) ist. Damit stellt sich natürlich sofort die Frage, ob eine solche Doppel-Publikation aus der Sicht des Lesers/Käufers sinnvoll ist. Weil man dem Text der beiden in der „Szene“ wohlbekannten Autoren wegen seiner Qualität und seines hohen Informationswertes eine möglichst weite Verbreitung wünschen muß – das positive Gesamturteil wird damit hier schon vorweggenommen –, ist diese Frage mit ja zu beantworten. Nach Erfahrung des Rezensenten werden die meisten Chemiker solche Informationen (leider!) kaum im Ullmann suchen, und nur das vorliegende Buch gibt eine realistische Möglichkeit, diese im Labor oder privat jederzeit greifbar zu haben. Der Preis und der doch sehr kompakte, anspruchsvolle Inhalt machen eine individuelle Anschaffung durch Chemie-Studenten eher unwahrscheinlich; gerade deswegen