

Chemie auf CD-ROM

Wörterbuch Chemie/Dictionary of Chemistry auf CD-ROM. Von G. Wenske. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994. 1 CD-ROM (technische Voraussetzungen: CD-ROM-Laufwerk, mindestens 4 MB Arbeitsspeicher, Windows ab 3.0), 598.00 DM. – ISBN 3-527-29266-7

Während man bei vielen CD-ROM-Projekten das Gefühl nicht los wird, daß wieder einmal ein Produzent „mit dabei sein wollte“, gehören Lexika und Wörterbücher zu den Objekten, die für das Medium CD-ROM geradezu prädestiniert sind. Eine CD wie die vorliegende ist daher ein berechtigter Anlaß zur Freude.

Diese wird auch zunächst durch nichts getrübt. Die Installation unter Windows funktioniert vorbildlich. Nach dem Starten erscheint ein übersichtliches Programmfenster, das außer der Windows-üblichen Menü- und Buttonleiste ein Eingabe-, ein Erklärungsfenster und ein Lexikonfenster enthält. Im Eingabefenster wird der gesuchte Begriff über die Tastatur eingegeben, im Erklärungsfenster erscheint die Übersetzung in einem ähnlichen Format wie in gedruckten Wörterbüchern (mit Genus, Fachgebietzuordnung und sonstigen Hinweisen). Die Suche verläuft ausreichend schnell, wird aber durch die Verwendung von Platzhaltern (?) oder (*) verlangsamt, besonders wenn diese am Wortanfang stehen. Die Option „Lexikonfenster an Eingabe anpassen“ (Menü „Optionen“) ist ebenfalls nicht zu empfehlen, wenn man es eilig hat. Im Lexikonfenster erscheint eine fortlaufende Liste der Stichwörter, deren Anfangsbuchstabe man über eine Buttonleiste auswählen kann. Hierdurch ist ein

einfaches Blättern im Wörterbuch möglich. Wenn man die Zahl der Einträge für alle Anfangsbuchstaben addiert, kommt man auf etwa 150 000 für das deutsch-englische und 100 000 für das englisch-deutsche Wörterbuch. Auch wenn man aus der Angabe „almost 300 000 entries“ auf der Hülle schon schließen kann, daß es nicht gerade 299 999 Stichworte sein werden, erscheint die Summe von wenig mehr als 250 000 doch etwas niedrig.

Der Datenbestand der CD entspricht wohl dem der gedruckten Versionen, so daß hier keine Überraschungen zu erwarten sind. Über die Vollständigkeit eines solchen Mammutwerkes zu philosophieren, ist müßig. Sicherlich werden einige Begriffe fehlen, einzelne Übersetzungen ungenau sein, aber die zusammengetragene Datenfülle ist beeindruckend und für professionelle Übersetzer Gold wert. Wenig hilfreich ist jedoch, daß Begriffe wie „1,2,6-hexanetriol“ unter „1“ alphabetisiert sind („hexanetriol“ oder „1,2,5-hexanetriol“ werden nicht gefunden). Schlimm wird das bei Begriffen, die Sonderzeichen enthalten: „zulässiger“ Vakuumdruck muß mit den Anführungszeichen eingegeben werden! Ebenfalls unglücklich ist, daß „β“ manchmal als „b“ umschrieben wird, manchmal aber auch zu „β“ mutiert.

Lobenswert ist die problemlose Zusammenarbeit des Wörterbuches mit WinWord: Über eine mitgelieferte Makrovorlage werden neue Menükommandos in WinWord eingebunden, so daß über die WinWord-Menüs in das Wörterbuch gewechselt oder ein im Text markierter Begriff direkt gesucht und übersetzt werden kann (für AmiPro werden ebenfalls Macros mitgeliefert, die aber nicht getestet wurden). Ein Wermutstropfen ist die Tatsache, daß die Wörterbücher nur direkt von der CD gelesen werden können und daher auch keine eigenen Erweiterungen möglich sind. Das Interesse des Verlages am Kopierschutz in Ehren, aber hier ist für zukünftige Versionen eine Verbesserung zu erhoffen. Gleches gilt auch für den Datenbestand und die Form der Darstellung: Das Medium CD ist mit etwa 26 MB Daten noch lange nicht ausgelastet: Hier ist noch Platz für neue Ideen!

Trotz dieser kleineren Schwächen über-

wiegt am Ende die Freude über dieses Produkt: eine CD, die ihr Geld wert ist. Der größte Haken betrifft das Medium CD als solches: Es lohnt sich nicht, den Computer einzuschalten, um ein oder zwei Begriffe nachzuschlagen. Wer aber ohnehin am Computer arbeitet und öfter einmal im „Wenske“ nachschlagen muß, ist gut beraten, diese CD in seinem Laufwerk bereitliegen zu haben.

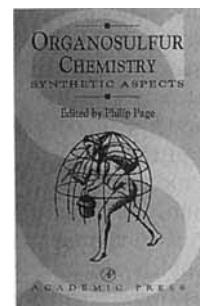
Michael Bär
Berlin

Organosulfur Chemistry. Synthetic Aspects. Herausgegeben von P. Page. Academic Press, London, 1995. 277 S., geb. 55.00 £. – ISBN 0-12-543560-6

In nahezu allen Teilgebieten der Organischen Chemie, sei es bei der asymmetrischen Synthese/Katalyse, in Heterocyclen und Farbstoffen oder bei der Naturstoffsynthese und -modifizierung bis hin zur Supramolekularen und Makromolekularen Chemie, findet man Schwefel in einer außerordentlichen Vielfalt bezüglich der Oxidationsstufe, der Koordinationszahl und der Bindungsverhältnisse. Wie

kaum ein anderes Element läßt sich Schwefel sowohl elementar als auch in Form zahlreicher einfacher Derivate durch thermische, chemische oder photolytische Aktivierung in organische Substrate einbauen. Die Motivation eines synthetisch arbeitenden Chemikers ist hier besonders deutlich erkennbar: Einerseits ermöglichen Schwefelverbindungen als Elektrophile, Nucleophile oder Radikale problemlose Reaktionen, in denen der Schwefel nur als Hilfsfunktion agiert; andererseits offenbaren viele Organo-schwefelerivate wertvolle Eigenschaften. Entsprechend dieser zentralen Rolle innerhalb der Organischen Chemie existiert eine Vielzahl an Monographien, Periodica

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensionen sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an Dr. Ilonora Beckmann, Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 11 61, D-69451 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.



und Übersichtsartikeln. Im vorliegenden Buch werden vor allem synthetische Aspekte, verbunden mit Anmerkungen zu einigen bioorganischen und pharmazeutischen Anwendungen, vorgestellt. In fünf Kapiteln widmen sich dabei ausgewiesene Chemiker unterschiedlichen Klassen von Schwefelverbindungen.

Im ersten Kapitel wird von den Autoren ein Überblick über die Verwendung optisch aktiver β -Ketosulfoxide und analoger Verbindungen in der asymmetrischen Synthese gegeben. Nach einem kurzen und informativen Streifzug in die Synthesen chiraler Sulfoxide werden stereoselektive Reaktionen mit diesen chiralen Auxiliaren vorgestellt. So ermöglichen die leicht zugänglichen β -Ketosulfoxide sehr effektive, diastereoselektive Reduktionen zu β -Hydroxy-sulfoxiden, ihrerseits wertvolle Vorstufen für Carbinole, sekundäre Allylalkohole, Epoxide und Lactone. Eine Verwendung in Totalsynthesen für Insektenpheromone, Macrolide, polyhydroxierte Naturstoffe etc. ist logische Konsequenz und wird anhand einiger informativer Syntheseschemata im Anschluß besprochen. Im folgenden wird auf Diels-Alder-Reaktionen mit Sulfanylverbindungen, die als Dienophile sowie als Diene fungieren können, eingegangen. Neben der Synthese enantiomerreiner Sulfinylacrylate und -maleinimide werden einige wichtige, zum Teil Lewis-Säure-katalysierte [4 + 2]-Cycloadditionen vorgestellt. Eine nachweislich durch die S=O-Gruppe gesteuerte Stereoselektivität ermöglicht hier den Zugang zu Ausgangsprodukten für Nucleoside und Cancerostatica. Einige ausgewählte Cycloadditionen, bei denen die Regiochemie im Mittelpunkt steht, führen zu interessanten Produkten wie Phenolen mit definierten Substituentenmustern, Naphtho- und Anthrachinonen sowie homochiralen Sulfinylchinonen. Zur Abrundung des Kapitels werden einige repräsentative Reaktionen von Dienen vorgestellt, die durch Sulfanylgruppen aktiviert wurden.

Das zweite Kapitel, „Homolytische Prozesse am Schwefel“, widmet sich ausführlich der Folgechemie der wohl am längsten bekannten freien Radikale. Neben der trivialen Addition an C-C-Mehrfachbindungen wird hier eine vom Standpunkt der organischen Synthese sehr attraktive Anwendung dieser Spezies dokumentiert, die inter- und intramolekulare C-C-Bindungsknüpfung über vorgesetzte β -Eliminierungen von Thiyl- und Sulfonylradikalen. Die Bedeutung dieser Methode spiegelt sich in der Vielfalt der vorgestellten Synthesen wider. Stellvertretend seien aufgeführt: transannulare Bindungsknüpfung cyclischer Polyene,

Gerüstumlagerungen zu Cyclopentanderrivaten, effektiver Zugang zu den präparativ bedeutungsvollen Alkylstannanen sowie Bartons O-Acyl-thiohydroxamat-Methode für den Seitenkettenaufbau an Steroiden. Eine schon seit über 20 Jahren bekannte, aber erst in letzter Zeit intensiv untersuchte Anwendung von Thiyl-Radikalen, das Triggern der Cyclopropylmethyl-3-Butenyl-Umlagerung, wird ebenfalls gebührend abgehandelt. Dem Vorbild aus der Natur, dem Glutathion nachgestaltet, erweisen sich Thiole des weiteren als effektive Quellen für H-Atome zum Quenching von Alkyradikalen. Eine entsprechende Anwendung erfährt diese Reaktion in der reduktiven Substitution von Halogenatomen oder OH-Gruppen – eine Methode, die zu Recht vorgestellt und diskutiert wird. Im folgenden Abschnitt wird mit der Behandlung von Extrusionsmethoden der synthetische Wert von schwefelhaltigen funktionellen Gruppen als Hilfsmittel besonders deutlich. Neben den schon als Klassikern zu bezeichnenden Cyclophansynthesen wird hier auch auf moderne Anwendungen wie Nicolaous Methode für Oxapolycyclen eingegangen. Schließlich wird der Tatsache Rechnung getragen, daß auch C-Radikale selektiv mit Organoschwefelverbindungen zu reagieren vermögen. Neben interessanten intramolekularen Thiolacetonisierungen wird unter anderem die Weiterentwicklung der Barton-McCombie-Reaktion verfolgt.

Das nächste Kapitel gibt einen Überblick über synthetische Transformationen unter Einbeziehung von Thiiranum-Ionen als Intermediate. Diese kationischen dreigliedrigen Heterocyclen können auch als durch β -Thiogruppen stabilisierte Carbenium-Ionen betrachtet werden, die steuerbar durch Substituenten Ringöffnungen nach $S_{N}1$ oder $S_{N}2$ eingehen können. Sehr schön wird vom Autor der synthetischen Anwendung Rechnung getragen, indem die Umsetzung von in situ gebildeten Thiiranum-Ionen mit unterschiedlichen Nucleophilen vorgestellt wird. Die als Oxy-, Aza- oder Carboxysulfenylierungen bekanntgewordenen Methoden werden durch instruktive Beispiele unterstrichen, wobei in vielen Fällen der Bonus einer hohen Regio- und Stereoselektivität hinzukommt. Nützlich erscheinen hier auch einige Richtlinien zur Einschätzung von Reaktivitäten und Cyclisierungsrichtungen, z.B. bei der intramolekularen Veretherung ungesättigter Alkohole.

Kapitel 4, das umfangreichste des Buches, widmet sich den Entwicklungen in der Chemie der 1,3-Dithioacetale. Da mit diesen Spezies der Begriff „Umpolung“

eng verbunden ist, wurde in diesem Beitrag bewußt auf diese schon an anderen Stellen ausgiebig referierte Methode verzichtet. Sehr informativ ist die anfangs eingefügte Tabelle mit Angaben zu Übersichtsartikeln über 1,3-Dithioacetale, gefolgt von Anwendungen dieser Stoffklasse in Pharmazie und Pflanzenschutz. Als Mimetica von Cyclohexanringen sowie als „Super-tertiär-Butylgruppe“ werden einige interessante Substanzen vorgestellt, z.B. Ca-Kanalblocker, Antagonisten von Leucotrienen und hochwirksame Insektizide. Für den synthetisch arbeitenden Chemiker besonders wichtig dürften die Abschnitte zu deren Synthese und Verhalten als funktionelle Gruppe sein. Tabellarisch werden mehrere Herstellungsmethoden, unter anderem auch mit Hinweisen zur Differenzierung von Aldehyden und Ketonen, angegeben – analog wurde bei den Methoden zur Regenerierung der Carbonylfunktion verfahren. Ein Streifzug durch Anwendungen in der asymmetrischen Synthese sowie Transformatioen zu Dithiinen, geminalen Difluoroverbindungen und Reduktionen zu Methylengruppen schließen dieses Kapitel ab.

Der Beweis, daß Thioaldehyde keine Paradiesvögel sind (so wurde Thioformaldehyd im interstellaren Raum nachgewiesen!), sondern nützliche Intermediate für Synthesen, und überdies interessante physikochemische Eigenschaften offenbaren, wird im letzten Kapitel angetreten. Geglückt in transiente und persistente Substanzen werden Synthesen, Eigenschaften und Reaktionen abgehandelt. Der chemischen Natur dieser Spezies entsprechend stehen dabei Cycloadditionen, deren Retrovarianten sowie sigmatrope Prozesse im Mittelpunkt der Betrachtungen. Überdies werden Kristallstrukturen vorgestellt und spektroskopische Daten diskutiert.

Trotz einiger Fehler, vor allem in den Schemata, sowie einigen unglücklich geratenen Formeln ist dieses Buch ein gelungener Beitrag, ausgewählte Themen der Organoschwefelchemie im Überblick vorzustellen. Es ist besonders dem präparativ arbeitenden Chemiker als Lektüre und Anregung zu empfehlen.

Rainer Beckert

Institut für Organische
und Makromolekulare Chemie
der Universität Jena