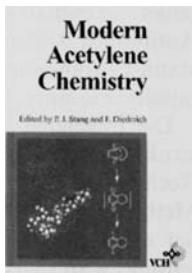


## Neues über Alkine

**Modern Acetylene Chemistry.** Herausgegeben von *P. J. Stang* und *F. Diederich*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995. 506 S., geb. 168.00 DM. – ISBN 3-527-29084-2

Das vorliegende Buch füllt eine etwa 20jährige Informationslücke; dieser Mangel an zusammenfassender Information war all jenen bewußt, die die Renaissance der Acetylenchemie in den vergangenen 10 bis 15 Jahren registriert und miterlebt haben.

Die beiden Herausgeber, die selbst herausragende Beiträge auf dem Acetylengebiet geliefert haben, haben fast alle renommierten „Acetylenforscher“ zu „Feature“-Beiträgen zum vorliegenden Buch bewegen können, so daß tatsächlich alle modernen Aspekte der Dreifachbindung-enthaltenden Verbindungen angesprochen werden. Im einleitenden Kapitel stellen D. A. Plattner, Y. Li und K. N. Houk die neuesten Entwicklungen in der theoretischen Behandlung von Acetylenen, Di- und Polyacetylenen sowie von acyclischen und cyclischen C<sub>n</sub>-Körpern (*n* = 2 bis 18) dar. In weiteren Beiträgen berichten H. Hopf und B. Witulski über Cyan-substituierte und Halogen-substituierte Acetylene, P. J. Stang über Alkinylodonium-Salze sowie M. Regitz, A. Hoffmann und U. Bergsträßer über Phosphaalkine (Kap. 2, 3 und 6). Während die Alkinylodonium-Salze in Synthese und Reaktivität umfassend erläutert werden, werden in den beiden anderen Kapiteln



nach Beschreibung der Synthesen und der allgemeinen Reaktivität Spezialgebiete vorgestellt: So die Umsetzung der Cyanacetylene mit Cyclophanderivaten und schwerpunktmaßig der Einsatz von Iodacetylenen bei Naturstoffsynthesen bzw. die Reaktionen von Phosphaacetylenen, die zu Phosphor-Kohlenstoff-Käfigverbindungen führen. In Kapitel 4 geben G. G. Melikyan und K. M. Nicholas eine allgemeine Übersicht über die Synthese und Reaktionen von Metall-Alkin- $\pi$ -Komplexen. Die hier beschriebenen dianuklearen Dicobalthexacarbonyl-alkin- bzw. die entsprechenden Propargylum-Komplexe finden wir in anderen Kapiteln als Synthesebausteine wieder. So beispielsweise erstere bei der Pauson-Khand-Reaktion zum Aufbau von Cyclopentenonen aus Alkinen, Alkenen und Kohlenmonoxid, die (im 5. Kapitel) von J. A. Casalnuovo und N. E. Schore sehr ausführlich beschrieben werden. Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Umsetzungen von Alkinen mit den Fischer-Carben-Komplexen (darunter die Dötz-Reaktion) behandelt, die zu Naphthalen, Indenen, Cyclobutenonen, Cyclopentenonen und anderen führen. In Kapitel 7 finden wir einen sehr ausführlichen Überblick über die sehr „jungen“ Endiin-Antibiotika, deren Wirksamkeit auf der Bergman'schen Cycloaromatisierungs-Reaktion beruhen. Die dabei entstehenden Diradikale abstrahieren Wasseratome an spezifischen Stellen der DNA. Dies führt zum Aufbrechen des DNA-Monostrangs oder auch des Doppelstrangs und letztlich zum Tod der Zelle. K. C. Nicolaou und A. L. Smith erläutern Struktur und Wirkungsweisen der bisher gefundenen Stoffklassen und stellen einige Totalsynthesen und umfangreiche Studien zur Gewinnung synthetischer Analoga vor. In ihrem Beitrag – Kapitel 8 – berichten R. Gleiter und R. Merger über die Synthese gespannter, cyclischer Alkine und Polyine und über die Auswirkungen dieser Spannung auf spektroskopische Eigenschaften und die Reaktivität. Interessant sind dabei vor allem die transannularen Reaktionen und die Bildung von Superphanen komplexierter Cyclobutadiene. Kapitel 10 bzw. 11 – „Polyacetylene“, von E. J. Ginsburg, C. B. Gorman und R. H. Grubbs, bzw.

„Acetylenic Compounds as Building Blocks for High-Spin Molecules and Molecular Assemblies“, von H. Iwamura und K. Matsuda – werden besonders den Materialwissenschaftler interessieren.

In den verbleibenden drei Kapiteln werden – fast spielerisch anmutend – Dreifachbindungen in sehr geordneter Weise aneinander gereiht: So konstruieren L. T. Scott und M. J. Cooney macrocyclische Polyine, deren Acetylen- bzw. Butadiin-Einheiten jeweils durch Isopropyliden- oder Cyclopropyliden-Gruppen getrennt sind. Diese Gruppen werden in anderen Vertretern teils durch Sulfid-, *tert*-Butylphosphindiy- bzw. Dimethylsilandiyl-Brücken ersetzt. J. K. Young und J. S. Moore legen im Kapitel 12 ihre Konzeptionen zur Darstellung von Phenylacetylen-Dendrimeren und -Makrocyclen dar. Dabei wird jede Acetylen-Einheit durch zwei Benzolkerne flankiert, die ihrerseits in den *meta*-, *para*- bzw. in den *m,m*-Positionen die Acetylen-Kette fortführen. Die Dendrimere tragen aus Löslichkeitsgründen an den Ästchenenden 3,3'-*Diter*-butylphenyl-Gruppen. Bei den Ringen kann die Fortführung der Kette auch aus der *o*-Position der flankierenden Phenylkerne erfolgen. Im abschließenden Kapitel werden von F. Diederich zunächst seine drei synthetischen Annäherungsversuche zu den Verbindungen Cyclo-C18, Cyclo-C24 und Cyclo-C30 vorgestellt, dann seine Synthesen von Tetraethinylethenen, deren vier Acetylenenden (Silyl)-geschützt oder in gezielter Weise ihres Schutzes beraubt sind. So lassen sich durch Glaser-Hay-Kupplung perethinillierte Dehydroannulene, expandierte Radialene und oligomere Diinen-Ketten darstellen.

Wie diese, noch lange nicht erschöpfende Aufzählung dokumentiert, sind praktisch alle, zur Zeit relevanten Acetylen-Facetten beschrieben (der Rezensent hätte einen zusätzlichen Beitrag von K. P. C. Vollhardt begrüßt). Zwölf der Beiträge im Buch sind dem äußeren Rahmen nach etwa gleichgewichtet, nur der Artikel über die Endiin-Antibiotika sprengt alle Fesseln. Hier muß bei allem Interesse, das Chemiker und Mediziner dieser Stoffklasse entgegenbringen, ge-

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 Dr. Ilonora Beckmann, Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, 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.

fragt werden, ob alle synthetischen Änderungen, z.B. auch an das Zuckerfragment einiger Endiin-Antibiotika, in ein „Acetylenbuch“ gehören. Die Einzelbeiträge sind trotz der großen Zahl der Autoren, wahrscheinlich verursacht durch eine strenge Vorgabe der Herausgeber, sehr homogen: Nach einleitenden Worten werden jeweils die Synthesen, Eigenschaften und Reaktionen vorgestellt. Es folgen abschließende Bemerkungen, meist einige Versuchsbeschreibungen und dann ein ausführlicher Literaturteil. Letzterer ermöglicht auch den Einstieg in ältere, hier nicht mehr besprochene Acetylengebiete.

Das Buchäußere von „Modern Acetylene Chemistry“ ist sehr ansprechend, es zeigt im Modell die Anlagerung eines Endiin-Antibiotikums in einer Furche des DNA-Strangs, daneben die Formel der Bergman'schen Cycloaromatisierung. Druckfehler, die ärgern (z.B. Transannularabstand in Tabelle 8-3 von 12, 2.09 statt 2.909 Å) sind sehr selten, nur der vorhandene „Author Index“ sollte vollständig überarbeitet werden. Hier werden nur Autoren aufgeführt, die im Text genannt werden. Das führt dazu, daß z.B. der Name Nicolaou dreimal erscheint (hier ist ausnahmsweise auch die Seitenzahl seines Beitrags angegeben), der Name Regitz nur einmal und der Name Gleiter überhaupt nicht.

Diese kleine Beanstandung mindert in keiner Weise den Wert des neuen Buches. Es gehört in den „Handapparat“ aller Acetylenchemiker, und sollte für die Vorbereitung vertiefender Vorlesungen im Hauptstudium Chemie unerlässlich sein.

*Gerhard Himbert*

Fachbereich Chemie  
der Universität Kaiserslautern

vorhergehenden ergänzen und daß er in neue Forschungsrichtungen einführen solle. Mit fortschreitender Lektüre nahm dann aber das Unbehagen über die inhaltliche Gestaltung zu, und ich stellte mir wiederholt die Frage, ob dieser Band in dieser Form notwendig war. Aber alles der Reihe nach.

Einem einleitenden kurzen Kapitel über die Chemische Evolution folgt die Besprechung metallorganischer Verbindungen. Hierbei werden organische Derivate der Hauptgruppen- und Übergangsmetalle weitgehend unter dem Blickwinkel ihrer Synthese und Struktur vorgestellt; ihre Chemie und ihre Bedeutung für die organische Synthese werden nur in ganz wenigen Fällen besprochen. Irgendwie wird man beim Lesen den Eindruck nicht los, vieles in ähnlicher Form schon einmal gesehen zu haben, und tatsächlich: Eine Reihe von Strukturdarstellungen (etwa bei den lithiumorganischen Verbindungen und den Metallocenen) und Formelbildern sind offensichtlich, bisweilen mit samt Begleittext, aus dem Buch von Elschenbroich und Salzer (Organometallchemie) übernommen, während in anderen Passagen seitenweise der Band II des „Christen-Vögtle“ kopiert wird! So kommt es, daß man in Band III nichts wirklich Neues aus der Organometallchemie erfährt, es sei denn, man interessiert sich für die neu aufgenommenen Strukturen des Plumbocens, Osmocens, Cobaltocens, Titanocens und Beryllocens. Das Isolobalprinzip wird ohne Erklärung eingeführt, und so dürfte es dem Neuling nicht auf Anhieb klar werden, wieso z.B.  $\text{CH}_2$  und  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  isolobal sind. Den traurigen Tiefpunkt dieses Kapitels bildet der knapp halbseitige Abschnitt über silyciumorganische Verbindungen. Einer kurzen Erwähnung der Direktsynthese von Organosilanen des Typs  $\text{R}_2\text{SiCl}_2$  – die Namen Rochow und Müller bleiben unerwähnt – folgt unvermittelt das matrixisolierte Silabenzol. Das war's dann schon. Es folgen einige Zeilen über Magnesiumalkoxide, die sich offenbar auf diese Seite verirrt haben, ohne daß es jemand gemerkt hat.

Im folgenden Kapitel über neue Synthesemethoden und -konzepte gibt es Abschnitte über Baldwin-Regeln (nur durch ein Beispiel illustriert; außerdem spricht man in diesem Zusammenhang von *digonalen*, nicht von *diagonalen* Reaktionszentren), Grenzorbital-Behandlung der Diels-Alder-Reaktion (ein guter Abschnitt), Wittig-Reaktion und verwandte Olefinierungsreaktionen, Allylsilane, die Hagihsara-Reaktion zur Alkin/Aren-Kupplung, das Reagens TosMIC, Diazogruppenübertragung, Synthesen mit

Oxaziridinen sowie die Superbasen von Schwesinger und Caubère. Altes und Neues steht hier zusammenhanglos nebeneinander, ein roter Faden für die Auswahl dieser Themen ist nicht erkennbar.

Im Kapitel „Neues aus der Naturstoffchemie“ genießt man eine Auswahl komplex gebauter Naturstoffe, die von aktuellem Interesse sind. Daß aber inmitten der makrocyclischen Naturstoffe, exakt zwischen dem Topoisomerase-Hemmer Woodfruticosin und dem Antibiotikum Rifamycin S ein neues Bis(thioaldehyd-S-oxid) aus dem tränenden Prinzip der Zwiebel auftaucht, müssen alle Beteiligten beim Korrekturlesen übersehen haben. Gleicher gilt für diverse Formelfehler. So enthält jede Formel der Endiin-Antibiotika Calicheamicin, Neocarcinostatin-Chromophor und Dynemicin A mindestens einen Fehler.

Die folgenden Kapitel über Röntgenstrukturanalyse und Molekülmechanik-Rechnungen sind sinnvoll, denn beide Methoden gehören zum Handwerkszeug der modernen Organischen Chemie. Allerdings wird sich der angehende oder gestandene Organiker kaum für die Details röntgenographischer Filmaufnahmen interessieren. Bekanntlich verzichtet man gerade bei organischen Strukturen heutzutage weitgehend auf die einleitenden Filmaufnahmen zur Bestimmung von Gitterkonstanten und Raumgruppe. Die moderne Hardware und Software der Diffraktometer ermöglichen dies, und die Kristalle verzeihen es meistens (die echten Kristallographen allerdings meistens nicht). Wichtiger wäre eine kritische Beurteilung der Methode gewesen, beispielsweise wo die Grenzen der Bestimmung der absoluten Struktur liegen, oder wie man Fehlordnungsproblemen auf den Leim gehen kann. Und wenn man schon Zahlen für „gute“ R-Werte angibt, sollte man auch erwähnen, daß man heute mehr und mehr dazu übergeht, auf der Basis der Intensitäten ( $F^2$ ) und nicht der Strukturfaktoren ( $F$ ) zu verfeinern, und daß dabei die R-Werte meistens in die Höhe gehen.

Es folgen die beiden instruktivsten und lesenswertesten Kapitel des Buchs, die sich mit Cyclophanen (43 Seiten) und Supramolekularer Chemie (60 Seiten) beschäftigen und in denen die Forschungsinsteressen eines der Autoren aufscheinen. Unterbrochen werden sie von kurzen Essays über Fullerene (wo ist deren Chemie?), Dendrimere („...von denen neuartige Eigenschaften erwartet werden“ – welche?) und organische Materialien für die nichtlineare Optik. Daß bei den Formelbildern auf Vögtle's Bücher über Cyclophane und Supramolekulare Chemie

**Organische Chemie – Von den Grundlagen zur Forschung, Band III.** Von H. R. Christen und F. Vögtle, Salle + Sauerländer, Frankfurt/Aarau, 1994. 469 S., geb. 148.00 DM. – ISBN 3-7935-5498-8 (Salle)/3-7941-3639-X (Sauerländer)

Unter Lehrenden und Lernenden hierzulande stehen die beiden ersten Bände des „Christen-Vögtle“ zu Recht hoch im Kurs (Besprechungen siehe: *Angew. Chem.* 1990, 102, 458 und 1991, 103, 1065). Deshalb konnte man der Lektüre von Band III mit Neugier und Vorfreude entgegensehen, zumal die Autoren im Vorwort darlegen, daß dieser Band die