

Chemie im Kolben und am Computer

Active Metals. Preparation, Characterization, Applications. Herausgegeben von A. Fürstner. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/New York 1996, 464 S., geb. 155.00 \$ – ISBN 3-527-29207-1

Metalle und deren Derivate sind unverzichtbare Auxiliare in der präparativen Chemie und der Katalyse. Das von Alois Fürstner herausgegebene Buch, enthält viele Beispiele organischer Reaktionen, in denen der Schlüsselschritt Elektronentransfer und Reduktion, Spaltung oder Bildung einer chemischen Bindung nur mit Hilfe einer metallhaltigen Spezies ermöglicht wird. Unter den vielen metallvermittelten Kupplungen wurde denen vom McMurry-Typ besondere Aufmerksamkeit geschenkt, da sie eine große Verbreitung in der organischen Synthese haben. Mechanismusdetails werden ebenso vorgestellt, wie die kürzlich erfolgten Anwendungen zur Synthese von Diolen, Alkenen, 1,5-Dienen und Bibenzylen, wobei der Schwerpunkt auf große Ringe und Naturprodukte gelegt wurde. Es überrascht nicht, daß man an vielen Stellen dieses Buches Reaktionen von Metallen mit organischen Substraten, speziell Halogeniden – unschätzbare Werkzeuge in der Synthesechemie – findet, die zur Bildung wohldefinierter Organometallverbindungen führen. In diesem Zusammenhang werden die Herstellung und die Anwendungen von Allylbarium- und funktionalisierter Organozink-Verbindungen detaillierter betrachtet. Erstere, die sich stereospezifisch herstellen lassen, reagieren mit vielen Elektrophilen bemerkenswert regio- und stereoselektiv. Organozink-Reagentien, die lange wegen

ihrer niedrigen Reaktivität vernachlässigt worden sind, können durch Transmetallierung zu einzigartigen polyfunktionellen Kupfer-, Palladium oder Titan-Intermediaten umgesetzt werden, die sehr selektive Reaktionen eingehen und für die asymmetrische Synthese nützlich sind.

„Active Metals“ ist ein Buch, daß wegen der vielen beschriebenen Reagentien und deren Einsatzgebieten einen guten Einstieg in die metallvermittelte organische Synthese bietet und, sollte dies noch nötig sein, von deren Bedeutung überzeugt. Ebenso wird es den Spezialisten zufriedenstellen, der bei vielen Umsetzungen auf neue Aspekte stoßen wird. Wenn auch erkennbar nicht erschöpfend, dies ist nicht das Anliegen dieser Monographie, so enthält die Liste von Reagentien und Reaktionen doch schöne Beispiele dafür, was unter Verwendung sauber synthetisierter und definierter Verbindungen möglich ist. Tatsächlich ist es ein allgegenwärtiges Problem des Chemikers die präparativen Tricks zu kontrollieren, mit denen man passende und effiziente Reagentien für erfolgreiche und reproduzierbare Reaktionen erhält. Zweifellos ist das Buch von Fürstner ohne Beispiel, wenn es darum geht, komplette und detaillierte Reaktionen zusammenzutragen, die den Chemiker in die Lage versetzen, aktive Metalle herzustellen und zu verwenden. Die eher klassische Route besteht darin, Metallsalze auf verschiedene Arten zu reduzieren, wobei Alkalimetalle, Mangan, Anthracene oder Magnesiumhydrid, Hydrotriorganoborate und auch die Elektrolyse verwendet werden. Eine andere Möglichkeit besteht in der physischen Dispersion des Elements durch Ultraschallaktivierung oder Verdampfung der Metalle. Die Prinzipien jeder Methode werden klar dargestellt und auch der Bereich, den sie abdecken sowie die Einschränkungen. Die Details der typischen Experimente werden zusammen mit wichtigen Informationen zur Handhabung von Chemikalien und Geräten vorgestellt.

So existieren die erhaltenen aktiven Metalle in verschiedenen physikalischen Formen als ultrafeine Pulver, Cluster oder Kolloide, intermetallische Phasen und Legierungen die, je nach der verwendeten präparativen Methode von den experi-

mentellen Bedingungen abhängen. Natürlich ist das Symbol M^* nicht das Zeichen einer einfachen Realität, vielmehr ist ein aktives Metall häufig ein lebendes Material, dessen physikalische Eigenschaften sich ändern können und das nicht ewig gelagert werden kann. Diese Schwierigkeiten lassen sich umgehen, wenn das aktive Metall durch Aufziehen auf einen Träger immobilisiert wird. Neben dem Gewinn an Stabilität und Praktikabilität in der Handhabung reagieren immobilisierte Metalle speziell die Metall-Graphit-Kombinationen effizienter und selektiver, was am Synergismus zwischen Reagens und Träger liegt. Metallkolloide können auch durch Tetraalkylammonium- oder -phosphonium-Salze stabilisiert werden. Es ist offensichtlich, daß eine Reaktion in Abhängigkeit von der Morphologie, der Dichte, der Korn- und der Partikelgröße der sogenannten M^* -Spezies verschieden ablaufen wird. Die Autoren der Monographie, die auf ihrem Gebiet führend sind, haben sich natürlich hauptsächlich auf ihre Fachgebiete konzentriert, entweder also auf die Charakterisierung oder auf die Syntheseanwendung von aktiven Metallen. Die verschiedenen Arten der Annäherung, die in diesem Buch zusammengebracht werden, zeigen die Nützlichkeit und die Notwendigkeit interdisziplinärer Studien. Tatsächlich werden metallvermittelte Reaktionen weiteren Fortschritt erfahren, wenn das Phänomen der Aktivierung und die Verbindung zwischen der Struktur des Metalls und dessen Reaktivität genügend aufgeklärt ist. Die ersten Ergebnisse in dieser Richtung eröffnen vielversprechende Perspektiven. Die Kenntnis der Faktoren, die die Teilchengröße und den Zusammenlagerungsprozeß beeinflussen ist deutlich angewachsen. Die Charakterisierung der Materialen wird genauer und auch durch die Entwicklung geeigneter Techniken erleichtert (Röntgenbeugung oder -absorption, Elektronenmikroskopie, Rastertunnelmikroskopie oder Kraftmikroskopie), wie sich bei der Untersuchung der Morphologie von Metall-Graphit-Verbindungen herausgestellt hat. Es muß hervorgehoben werden, daß diese Arbeiten die Aufmerksamkeit von Organikern und Anorganikern auf sich ziehen wird, aber auch die

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 die 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.

der Materialwissenschaftler, die an den ungewöhnlichen physikalischen Eigenschaften etwa dem Superparamagnetismus solcher nanostrukturierter Materialien interessiert sind. Auch hier ist interdisziplinäres Zusammenarbeiten gewünscht.

Da es eine einzigartige Anleitung zur Durchführung vieler Experimente und eine sprudelnde Informationsquelle ist, sollte „Active Metals“ in der Nähe jedes präparativ arbeitenden Chemikers vorhanden sein. Neben den praktischen Details und der Liste der aktuellen Literatur wimmelt es in diesem Buch von stimulierenden Ideen, vielen neuen Fakten und Problemen, die bekannt gemacht und geteilt werden müssen, um es mit den verschiedenen Herausforderungen in der Chemie aufzunehmen. „Active Metals“, so darf ich sagen, wird von historischer Bedeutung werden, da es den Chemiker animiert ins Labor zu gehen und ihm hilft die Wissenschaft von morgen aufzubauen.

Michel Ephritikhine

Service de Chimie Moléculaire
CEA Saclay Gif Sur-Yvette (Frankreich)

Diazochemistry II. Aliphatic, Inorganic and Organometallic Compounds. Von H. Zollinger. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1995. 522 S., geb. 198.00 DM. – ISBN 3-527-29222-5

Mit dem zweiten Band der glänzenden Monographie über die Chemie der Diazoverbindungen, der nunmehr die aliphatischen, anorganischen und organometallischen Diazoverbindungen den aromatischen und heteroaromatischen Diazoverbindungen des ersten Bandes zur Seite stellt, führt der Autor, Heinrich Zollinger, wie er anschaulich in der Einleitung schreibt, die lange Zeit getrennten „Schwestern und Cousins“ zusammen. Beide Bände, dies sei vorweggenommen, gehören in der Tat zusammen und dürfen ohne Einschränkung als eine der herausragenden Übersichten der außerordentlich vielfältigen Aspekte von Diazoverbindungen bezeichnet werden.

Weder die allgemeinen Erläuterungen des ersten Bandes über Gebühr wiederholend noch diese voraussetzend, gliedert sich der vorliegende zweite Band seinem Vorgänger sehr eng angelehnt. In elf Kapiteln werden hier alle Aspekte der Chemie aliphatischer, anorganischer und metallorganischer Diazoverbindungen besprochen, wobei die Literatur (bis Herbst 1994) vollständig erfaßt wurde und neuere

Publikationen in die reichhaltigen Fußnoten eingearbeitet sind.

Nach einem kurzen historischen Abriß zur Entwicklung aliphatischer Diazoverbindungen und den Nomenklaturempfehlungen zu dieser Verbindungsklasse im ersten Kapitel (10 Seiten), beschreibt der Autor die Darstellungsmethoden und -möglichkeiten dieser Diazoverbindungen im zweiten Kapitel (84 Seiten) mit überaus großer Gründlichkeit und Genauigkeit. Nach einigen allgemeinen Erläuterungen zu den generellen Methoden ihrer Herstellung, werden die einzelnen Synthesemöglichkeiten an zahlreichen Beispielen dargelegt. Besonders breiten Raum erhalten hierbei die Darstellungsverfahren über Diazotransfer-Reaktionen.

Im dritten Kapitel (25 Seiten) werden die anorganischen Diazoverbindungen näher beleuchtet. Insbesondere Metallkomplexe mit N_2 -Liganden und Diazoderivate von Borhydriden stehen hier im Mittelpunkt. Das Kapitel beschließt eine kurze und prägnante Übersicht über die Chemie der Stickstofffixierung.

Das vierte (23 Seiten) und fünfte Kapitel (45 Seiten) der Monographie behandelt die mechanistischen und kinetischen Aspekte der „aliphatischen“ Diazotierung, wie z.B. die Nitrosierung von Alkylaminen, die Mechanismen der Diazoalkan-Synthese und auch die Karzinogenität von N -Nitrosaminen, sowie die Struktur aliphatischer Diazoverbindungen. Für letztere bietet dieses Kapitel eine erfreulich kritische Diskussion der großen Fülle an spektroskopischen und theoretisch berechneten Daten zu dieser Verbindungsklasse, wie sie in dieser kompakten Form nirgendwo sonst zu finden ist.

Breiten Raum nehmen natürlich die Reaktionen aliphatischer Diazo- und Diazoniumverbindungen ein. Im sechsten Kapitel (49 Seiten) werden die Reaktionen unter Erhalt der N_2 -Gruppierung betrachtet. Besondere Aufmerksamkeit schenkt der Autor hier den 1,3-dipolaren Cycloadditionen, deren großes Potential in der organischen Synthese klar hervorgehoben wird. Im Kapitel sieben (64 Seiten) wird schließlich auf die zum Teil komplizierten Verhältnisse bei Dediazotierungs-Reaktionen über Diazoniumintermediate eingegangen. Die mechanistischen Gesichtspunkte der Desaminierung, wie auch synthetische Anwendungen werden wiederum mit großer Präzision dem Leser nahegebracht.

Die große und wichtige Gruppe der Diazotierungen über Carbene und Carbenoide behandelt anschließend das Kapitel acht (77 Seiten). Wiederum mit einer fast unglaublichen Fülle an Information werden die Reaktionen von Diazoverbindun-

gen der Carbene von allen Seiten beleuchtet. Auch bleiben hier weder die klassischen Anwendungen in der organischen Synthese (Wolff-Umlagerung, Arndt-Eistert-Synthese) noch die modernen Entwicklungen, wie z.B. die Addition von Diazoverbindungen an Fullerene oder Anwendungen in der enantioselektiven Synthese ausgespart. Der Abschnitt über Reaktionen wird mit dem neunten Kapitel (37 Seiten) geschlossen, in dem verschiedene Reaktionen aliphatischer Diazoverbindungen (elektrophile und nucleophile Substitution an C- α , Elektronen-transfer-Prozesse und Redoxreaktionen) zusammengefaßt sind. Im Kapitel zehn (34 Seiten) geht der Autor auf die (übergangs)metallorganischen Komplexe von Diazonium- und Diazoverbindungen ein. Dies verdeutlicht nochmals in besonderem Maße den umfassenden Charakter dieser Monographie. Mit dem elften Kapitel schließlich, dem Epilog, schließt der Autor beide Bände über Diazoverbindungen mit einem weiten Bogen zur historischen Entwicklung: „Von Peter Griess Entdeckung bis zu Organometallischen Diazoverbindungen“. Am Ende des Bandes findet der Leser eine Literaturliste und einen sehr ausführlichen Index, der die Verwendung des Buches als Nachschlagewerk leicht macht.

Wie bereits der erste Band, „Diazo Chemistry I“, ist auch der vorliegende zweite Band, „Diazo Chemistry II“, ein Muß für jeden Chemiker, der an Diazoverbindungen interessiert ist. Beide Bände sollten in keiner Handbibliothek fehlen. Die Perfektion und sprachliche Qualität, mit der der Stoff dargeboten wird, macht die Lektüre beider Bände darüber hinaus zu einem wahren Vergnügen.

Thomas Ziegler
Institut für Organische Chemie
und Isotopenforschung
der Universität Stuttgart

On Being a Scientist. Responsible Conduct in Research. Herausgegeben vom Committee on Science, Engineering, and Public Policy, von der National Academy of Sciences, der National Academy of Engineering und vom Institute of Medicine. National Academic Press, Washington, D.C., 1995. VIII + 27 S., Broschur 5.00 \$ (ein Exemplar) – ISBN 0-309-05196-7

Laut Frank Press, dem letzten Präsidenten der U.S. National Academy of Sciences „haben junge Wissenschaftler die Methoden und den Wert wissenschaft-