

scher Reaktionen befassen oder in der Zukunft beschäftigen möchten. Darüber hinaus stellt die Monografie ein exzellentes Lehrbuch für Kurse an Universitäten über die Stereochemie radikalischer Reaktionen dar.

Mukund P. Sibi
Fargo, ND
North Dakota State University (USA)

Free Radicals in Organic Chemistry.
Von J. Fossy, D. Lefort und J. Sorba.
Wiley, New York, 1995, 307 S., Broschur 39.80 \$. – ISBN 0-471-95496-9

Die Zahl neuer Methoden der Organischen Chemie unter Verwendung radikalischer Zwischenstufen entwickelt sich mit einem dynamischen Wachstum. Während einige gute Monographien und Übersichtsartikel über die Chemie freier Radikale existieren, findet man kein gutes Lehrbuch für fortgeschrittene Studenten. Das Buch von Fossy, Lefort und Sorba füllt diese Lücke in diesem aktiven und wichtigen Gebiet der Organischen Chemie bis zu einem gewissen Grad. Den Autoren gelang ein sehr ansprechendes Buch über die Chemie der freien Radikale.

Das Buch ist in vier Teile gegliedert. Der erste davon besteht aus acht Kapiteln und führt den Leser in die Grundlagen der Chemie freier Radikale ein, beginnend mit einer kurzen Einführung in die Detektion und Beobachtung freier Radikale durch *electron paramagnetic resonance* (EPR) und chemisch induzierte dynamische Kern Polarisation (CIDNP). Die nächsten sechs Kapitel sind der Struktur, Stabilität, Reaktivität sowie dem Reaktionsmechanismus und der Reaktionskinetik von Radikalen gewidmet. Kohlenstoffatomradikale aber auch Radikale von Heteroatomen sind Gegenstand der Diskussion. Trotz der Kürze jedes einzelnen Kapitels sind genügend Details und Tabellen vorhanden.

Der zweite Teil des Buches behandelt ausführlich radikalische Reaktionen. Kapitel neun beginnt mit der Synthese von Radikalen. Hier fehlt die wichtige Methode zur Bildung von Radikalen bei tiefen Temperaturen. Die nächsten drei Kapitel behandeln unterschiedliche Aspekte von Radikal-Radikal- und Radikal-Molekül-Reaktionen. Radikalische Substitution, Addition und Fragmentierung unter Berücksichtigung der Stereochemie der Reaktionen finden hier Erwähnung. Radikalische Cyclisierungen und Umlagerungen sind detailliert in Kapitel 13 abgehandelt während sich Kapitel 14 und 15 mit aromatischer homolytischer Substitution und Reaktivität radikalischer Kationen und

Anionen befassen. Es schließt sich in Kapitel 16 ein kurzer Beitrag über biochemische Reaktionen freier Radikale an.

Der dritte Teil des Buches handelt von synthetischen Aspekten der Chemie freier Radikale: Funktionalisierung unaktivierter C-H-Bindungen, Umwandlung funktioneller Gruppen, Addition an Mehrfachbindungen, Cyclisierungen, aromatische Substitution und Kupplungsreaktionen. Dieses Kapitel endet mit einem kurzen Einblick in industrielle Anwendungen radikalischer Reaktionen. Am Ende des Kapitels vier findet man eine Vielzahl von Literaturhinweisen und Tabellen mit wichtigen thermodynamischen und kinetischen Daten radikalischer Reaktionen.

Dieses Buch ist ein ehrgeiziges Projekt mit dem die Autoren versucht haben den ganzen Aspekt der Organischen Chemie der freien Radikale – freilich manchmal nur ausschnittsweise – abzudecken. Die Hinweise auf weiterführende Literatur sind ausreichend aber manchmal nicht ganz auf dem neuesten Stand. Der Tabellenanhang ist sehr hilf- und umfangreich. Zusammenfassend kann man sagen, daß das Buch eine Bereicherung für jede Bibliothek und den experimentell arbeitenden Chemiker darstellt. Zusätzlich kann das Buch als Lehrbuch für fortgeschrittene Studenten empfohlen werden.

Mukund P. Sibi
Fargo, ND
North Dakota State University (USA)

Electron Transfer and Radical Processes in Transition-Metal Chemistry.
Von D. Astruc. VCH, New York, 1995. 630 S., geb. 225.00 DM/140.00 \$. – ISBN 1-56081-642-2

Mit seinem Buch will Didier Astruc eine Einführung und Übersicht über Elektronen-Transfer-Reaktionen sowie über Übergangsmetallchemie mit ungepaarten Elektronen für Leser geben, die nicht näher mit der Materie vertraut sind. Er gibt eine einfach zu lesende Einführung in die wichtigsten Themen dieses breiten Arbeitsgebietes, jedoch fällt seine Beschreibung repräsentativer Beispiele wichtiger Ideen und Experimente zu kurz aus.

Kapitel eins gibt einen schönen Überblick über einige der grundlegenden Theorien des Elektronentransfers für den mit der Thematik nicht so vertrauten Leser. Kapitel zwei behandelt elektrochemische Techniken zum Studium des Elektronentransfers an Übergangsmetallkomplexen unter Berücksichtigung der meist verwendeten aber auch mit Hinweis auf neuere,

nicht so bekannte Methoden. Dieses Kapitel ist eine Zusammenstellung relevanter Artikel auf dem Gebiet der Elektrochemie und ist vom Autor in einer außerordentlich leserfreundlichen Art und Weise dargestellt. Darüber hinaus zeigt er Vor- und Nachteile jeder Methode auf und gibt dem Leser ausreichend Literaturverweise an die Hand.

In Kapitel drei werden die Strukturen von Übergangsmetall-Radikalen und paramagnetischen Komplexen beschrieben. Kapitel vier ist dem wichtigen Gebiet der molekularen Elektronik gewidmet. In diesem Kapitel findet der Leser nur wenige Literaturhinweise und obwohl der Autor vor kurzem molekulare Selbstorganisation als eine der größten Herausforderungen der molekularen Elektronik bezeichnete, fehlt ein Hinweis auf die Selbstorganisation monomolekularer Schichten. Die Auswahl der diskutierten Systeme dieses Arbeitsgebietes ist ebenfalls sehr willkürlich. Die Kapitel 5–7 behandeln mechanistische Themen von radikalischen Übergangsmetallkomplexen und die Verwendung von Übergangsmetall-Redoxäquivalenten in der Synthese und Katalyse. Mit Ausnahme des Abschnittes über die Katalyse biochemischer Redoxreaktionen, sind diese Kapitel sehr gut geschrieben.

Insgesamt handelt es sich um ein gut geschriebenes Buch, daß ergänzt mit weiterführenden Beispielen und Literaturhinweisen sehr gut in einem Einführungskurs für fortgeschrittene Studenten verwendet werden kann.

Chad A. Mirkin
Northwestern University Evanston (USA)

Energetics of Organic Free Radicals.
Vol. 4. Herausgegeben von J. A. M. Simões, A. Greenberg, J. F. Liebman. Chapman & Hall, London, 1996. 301 S., geb. 39.95 £. – ISBN 0-7514-0378-4

Nicht selten wünschte ich mir beim Durcharbeiten eines interessanten Fachbuchs, es schon einige Jahre früher – z.B. als Student im Fortgeschrittenen-Praktikum oder als Doktorand – in der Hand gehabt zu haben. Manche Abhandlungen oder Diskussionen hätten auf diese Weise sicherlich mehr Tiefgang erhalten, wenn mir Zusammenhänge so klar verdeutlicht worden wären, wie es bezüglich Thermochemie und Radikalreaktivitäten im vorliegenden Band 4 der Search-Serie geschehen ist. Die Herausgeber setzen sich mit dem Buch *Energetics of Organic Free Radicals* zum Ziel, anhand multidisziplinärer Beiträge anerkannter Fachleute einen breiten fundierten Einstieg in die Thematik.

tit von Struktur, Energetik und Reaktivität freier Radikale zu ermöglichen.

Radikalreaktionen sind in der uns umgebenden Bio- und in der Atmosphäre viel weiter verbreitet als man es zunächst aufgrund der Kurzlebigkeit dieser Zwischenstufen annehmen wird (Cheves Walling – Free Radical Reactions). Mit dem Weitblick eines Jahrzehntelang engagiert forschen Radikalchemikers beschreibt Walling zunächst die einfachen Prinzipien der Radikalchemie und erläutert die Bedeutung thermochemischer Größen. Der Begriff der Elementarreaktion wird anschließend anhand passender Beispiele definiert und hieraus werden wichtige Reaktionsmechanismen abgeleitet. Der Leser kann auf diese Weise ein gutes Gefühl für Energiebarrieren und -beiträge und damit auch für Geschwindigkeitskonstanten wichtiger Prozesse entwickeln. Da Transformationen, an denen freie Radikale beteiligt sind, weitgehend unter neutralen Bedingungen stattfinden, spielt die Thermochemie der Edukte, der Intermediate und der Produkte eine besonders wichtige Rolle zur Vorhersage synthetisch nützlicher Prozesse. Das Instrumentarium von Methoden zur Bestimmung von Standardbildungsenthalpien, die beispielsweise aus kinetischen Messungen abgeleitet werden, oder auf eine Auswertung thermodynamischer Kreisprozesse zurückgreifen oder sogar direkt aus massenspektrometrischen Studien bestimmt werden können, ist in den Beiträgen von Wing Tsang, John. C. Traeger und Barbara M. Kompe zusammengestellt. Wie aber kann man vernünftige Werte für die Bildungswärmen experimentell schwierig beschreibbarer Systeme wie für das Ethinyl-, für das Vinyl- oder für das Chloroxyl-Radikal gewinnen? Theoretische Methoden sind heute oftmals so weit entwickelt, daß – nach einer sorgsamen Methodenevaluierung für das gestellte Problem – die jeweiligen gesuchten thermochemischen Größen gut eingegrenzt werden können – manchmal gelingt das sogar sehr gut (Joseph S. Francisco, John. A. Montgomery, Jr. – Theoretical Studies of the Energetics of Radicals). Ein Meßverfahren zur direkten Messung von Reaktionsenthalpien in Lösungen ist die photoakustische Kalorimetrie, die Joshua L. Goodman anhand photochemischer Beispiele und den Reaktionen von 1,2- oder von 1,3-Biradikalen beschreibt. Die so gewonnenen Zahlen können nun zur Abschätzung erlaubter oder verbotener Prozesse herangezogen werden. Eine entsprechende Betrachtung verdeutlicht, daß radikalische 1,2-Umlagerungen – weitverbreitet in der Carbokationenchemie – bei paramagnetischen Zwischenstufen mit hohen Energiebarrie-

ren behaftet sind. Der Natur hingegen gelingen derartige Reaktionen verblüffend einfach mit Hilfe des Coenzyms B12 – Grund genug für Arthur Greenberg und Joel F. Liebman sich in ihrem Buchbeitrag diesem Thema zu widmen (Resonance and 1,2-Rearrangement Enthalpies in Radicals: from Alkyl Radicals to Alkylcobalamins). Vor diesem Hintergrund wird auch verständlich, warum die Herausgeber eine Abhandlung über Metall-Kohlenstoff-Bindungsenergien in einem Buch über freie Radikale (J. A. Martinho Simões, M. E. Minas Da Piedade – A Short and Illustrated Guide to Metal-Alkyl Bonding Energetics) aufnahmen. Die Autoren rechtfertigen den Abdruck ihres Beitrags in dem vorliegenden Buch überzeugend und machen dieses Kapitel zusammen mit dem letzten Abschnitt über Solvenseffekte in der Radikalchemie (James M. Tanco, N. Kamrudin Suleman – Solvent Effects of Neutral Free Radicals) – einem Thema, dem sicherlich noch viel Zukunft gehören wird – zu den herausragenden Arbeiten des Buchs.

Summa summarum richtet sich das vorliegende Werk wohl in erster Linie an den fortgeschrittenen Studenten sowie an Doktoranden mit Blickrichtung in die organische als auch in die physikalische Chemie. Es überzeugt in jeder Phase durch eine sehr aktuelle Methodenbeschreibung und dazugehöriger Literaturzitate. Einführende grundlegende Abschnitte geraten selten länger als nötig und bieten der Methodenbeschreibung und einer kritischen Evaluierung des breiten und leider nicht immer in sich konsistenten Datenfundus der Literatur bezüglich thermochemischer Größen in Radikalreaktionen genügend Raum. Gerade der letzte Punkt ist für mechanistische oder auch für synthetische Arbeiten mit Radikalen wichtig. Zusammen mit tabellierten theoretischen Werten und den vorgestellten Meßmethoden aus denen diese Größen abgeleitet wurden, erlaubt dieses Buch, daß der Leser sich rasch ein eigenes Bild bezüglich der Güte der gesuchten Daten machen kann.

Jens Hartung

Institut für Organische Chemie
der Universität Würzburg

Asymmetric Synthesis. Von G. Procter. Oxford University Press, Oxford, 1996. 237 S., Broschur 19.50 £. – ISBN 0-19-855725-6

Enantioselective Reactions in Organic Chemistry. Von O. Červinka. Ellis Horwood, London, 1995. 194 S., geb. 119.95 \$. – ISBN 0-13-276239-0

Die Großfamilie der Bücher auf dem Gebiet der stereoselektiven Synthese hat zwei Neuzuwächse zu verzeichnen. Daß es sich dabei um sehr unterschiedliche Geschwister handelt, die sich nur im Umfang ähnlich sind, soll im folgenden verdeutlicht werden.

Das Buch von Procter geht aus einer Vorlesung hervor und ist an Studenten adressiert. Wie der Titel erwarten läßt, ist das Werk synthetisch orientiert und befaßt sich mit verschiedenen Möglichkeiten chirale, nichtracemische Verbindungen herzustellen. Dabei wird auch jeweils auf wichtige Anwendungen bei der Synthese von Natur- bzw. Wirkstoffen eingegangen. Der Autor wollte bewußt den „stereochemischen Jargon“ auf ein Minimum beschränken, was ihm auch gut gelungen ist. So fehlt das in anderen Büchern als Einleitung obligatorische, langatmige Kapitel über sämtliche Begriffe der Stereochemie – statt dessen erläutert der Autor nur die im Buch verwendeten Begriffe an der Stelle, an der sie erstmals verwendet werden. Alle Themen werden klar und anschaulich dargestellt.

Als Ordnungsschema werden Reaktionstypen verwendet. Jedes Kapitel stellt eine eigenständige Einheit mit Literaturverzeichnis dar. Zunächst werden diastereo- und enantioselektive Additionen an Carbonylverbindungen behandelt. Das nächste Kapitel beschreibt die Reaktion von chiralen Enolaten mit Elektrophilen, die folgenden Kapitel asymmetrische Adolfreaktionen, Additionen an C-C-Doppelbindungen, Reduktionen und Oxidationen, Umlagerungsreaktionen und enzymatische Hydrolyse bzw. Veresterung.

In diesen Kapiteln kommen alle wichtigen Begriffe zur Sprache. Dies beginnt beim Cram'schen und Felkin-Ahn Modell, geht über den Zimmerman-Traxler Übergangszustand, „chirale Amplifikation“, Enolat-Geometrie, CBS-Reduktion, DIOP, BINAP, BINAL-H, Alpine-Boran, RAMP und SAMP, Claisen- und Wittig-Umlagerung etc. bis zur Sharpless-Epoxidierung und Dihydroxylierung. Die Herstellung und die verschiedenen Anwendungen von chiralen Auxiliarien auf Oxazolin-, Oxazolidinon-, Sultam- und η^5 -CpFe(PPh₃)(CO)-Basis werden besprochen. Bei den metallorganischen Reagentien werden Allyl-Borane, -Stannane und -Silane, zinkorganische Verbindungen, Bor-, Zinn- und Titan-Enolate berücksichtigt.

In dieser Erstauflage gibt es zahlreiche harmlose Fehler, bei denen der mittenkende Leser sofort erkennt was in der Formelzeichnung falsch ist, bzw. was im Text verwechselt wurde. Beispielsweise