

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 Energies 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 Energies) 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 $\eta^5\text{-CpFe(PPh}_3\text{)(CO)}$ -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 mündende Leser sofort erkennt was in der Formelzeichnung falsch ist, bzw. was im Text verwechselt wurde. Beispielsweise

sind auf S. 32 die abgebildeten Formeln für (+)- und (-)-Pinen identisch, auf S. 35 wird versehentlich *trans* statt *anti* verwendet, auf S. 116 sind im Text Verbindung 6.40 und 6.39 vertauscht und auf S. 212 wurde die Doppelbindung von einem Molekül das hydriert wird, vergessen. Gravierende Fehler sind mir nicht aufgefallen.

Vereinzelt vermißt man wichtige Reaktionen aus den angesprochenen Themenbereichen, so ist mir z. B. aufgefallen, daß bei den asymmetrischen Cyclopropanierungsreaktionen die gut etablierten, chiralen Rhodiumkatalysatoren von Doyle, Davies oder Pfaltz nicht einmal erwähnt werden. Da viele der chiralen Auxiliarien in mehreren Kapiteln vorkommen, möchte ich für die nächste Auflage anregen, am Ende des Buches noch eine Übersicht mit den verschiedenen Anwendungen für die einzelnen Auxiliarien aufzunehmen. Weiter wäre es wünschenswert wenn einige Kapitel untergliedert wären, um einen Themenwechsel damit deutlicher zu machen. Dies gilt insbesondere für die Kapitel fünf, sechs und sieben, die sich jeweils als fast fünfzigseitige, nicht weiter gegliederte Moloche präsentieren und zusammen mehr als die Hälfte des Buches ausmachen. Das Stichwortverzeichnis ist mit ca. 500 Begriffen ausreichend, in etwa 400 Literaturstellen ist die Literatur bis 1993 berücksichtigt.

Da das Buch die Kernbereiche der modernen asymmetrischen Synthese abdeckt, kann es Studenten und anderen Neueinsteigern in dieses Gebiet ausdrücklich empfohlen werden, zumal es zu einem erschwinglichen Preis angeboten wird.

Das Werk von Červinka orientiert sich eher an fundamentalen Grundlagen von Chiralität und enantioselektiven Reaktionen, synthetische Anwendungen stehen im Hintergrund.

Der Inhalt ist in 18 Kapitel untergliedert, die Überschriften lauten z. B. Racematspaltung, enantioselektive Reaktionen, Strategien der asymmetrischen Synthese, Synthese enantiomerreiner Substanzen, Übergangsmetall-katalysierte asymmetrische Reaktionen, asymmetrische Reaktionen unter Verwendung von chiralen Auxiliarien, enantiomerreine Bausteine und enzymkatalysierte Reaktionen.

Diese Stoffauswahl sieht ansprechend aus. Beim Studium der einzelnen Kapitel fällt dann aber auf, daß fast die Hälfte dieser Kapitel nur ein bis zwei Seiten umfaßt (Kap. 1, 2, 6, 9, 11, 13, 14; Kap. 8 und 18 beinhalten nur Literaturstellen, siehe unten). Häufig wird auf Übersichtsartikel verwiesen – wenn ein solches Vorgehen sinnvoll wäre, hätte man prinzipiell das

ganze Buch durch solche Verweise ersetzen können!

Das ganze sieht aus wie eine Gliederung des Gebietes Stereochemie, die punktuell mit bunt zusammengewürfeltem Material gefüllt wurde (z.B. enantioselektive Cyclopropanierungen im Unterkapitel über Doppelbindungsomerisierungen durch Übergangsmetallkomplexe (S. 95) oder die Reaktion eines Allylborans mit einem Aldehyd im Kapitel über Hydroborierungen (S. 104)). Bei den Punkten die näher diskutiert werden, fehlt der rote Faden. Oft werden eher unwichtige Details diskutiert, wichtiges dagegen nur kurz erwähnt oder gar ganz unterschlagen. So sind bei den chiralen Liganden für übergangsmetallkatalysierte Reaktionen DIPAMP und DIOP zwischen vielen exotischen Liganden vergraben (S. 69–83), beim Studium der Ausführungen zur Diels-Alder Reaktion wird nicht einmal erwähnt, daß es auch Regioisomere geben kann (S. 108ff).

Erschwert wird das Durcharbeiten durch die verklausulierte Ausdrucksweise und einen Hang zu einer abstrakten, unanschaulichen Darstellung von Sachverhalten. Beispielsweise glaube ich, daß es schwer ist, die Ausführungen zur kinetischen Racematspaltung auf S. 55 zu deuten, wenn man nicht sowieso schon weiß, worum es geht. Ob die Übersetzung aus dem Tschechischen mit Schuld an diesem Dilemma ist, wird dabei den Leser nicht interessieren.

Dieser Trend setzt sich auch in den grafischen Formelbildern fort. In fast allen Gleichungen fehlen wichtige Informationen wie Ausbeute, Reaktionsbedingungen oder, wenn nötig, Gleichgewichtspfeile (S. 88). Verschärfend kommen noch die römischen Verbindungsnummern hinzu. Man macht es dem Leser nicht leicht, wenn er zwischen Verbindung CXXXVII und CXXXVIII unterscheiden muß. Insgesamt ist die Qualität der Graphiken nicht berauschend, abschreckende Beispiele hierfür sind Fig. 12 auf S. 34, die auf den ersten Blick so aussieht, als wären versehentlich ein Dutzend Graphiken übereinander gedruckt worden, Schema 3 auf S. 14, das kaum als selbsterklärend bezeichnet werden kann und Fig. 1 auf S. 167 mit dem „Diamantgitter“, das von Escher stammen könnte. Schlimm ist, daß viele Moleküle auch noch falsch abgebildet wurden – exemplarisch sei der Daron-Alkohol auf S. 55, die unsinnige stereochemische Darstellung von Verb. II auf S. 70, die C_s -symmetrischen, chiralen Verbindungen in Schema 2 auf S. 72, die mit 96 % ee entstehende geminale Dimethylgruppe auf S. 87, die Persäure mit nur zwei Sauerstoffen auf S. 98, das Reper-

toire reicht bis hin zum fünfbindigen Kohlenstoff auf S. 94.

Ab und an werden auch falsche Begriffe verwendet, so wird z. B. auf S. 18 homochiral mit enantiomerenrein gleichgesetzt. Auf S. 71 ist von „Diphosphinen mit einer chiralen Gruppe die zwei chirale Phosphoratome verbindet“, die Rede; zum einen kommen solche Verbindungen im Buch nicht vor, zum anderen ist Phosphor bestenfalls ein Chiralitätszentrum aber nicht chiral.

Das Stichwortverzeichnis ist mit etwa 260 Einträgen knapp bemessen. Kapitel acht besteht einzlig und allein aus 205 Referenzen für die Kapitel 1–7, die bis 1990 reichen, Kapitel 18 aus 416 Referenzen für die Kapitel 9–17, die die Literatur bis 1994 berücksichtigen.

Dieses Buch ist nur für den stereochemisch bereits sattelfesten Leser geeignet, der dort dann die eine oder andere ihm bislang unbekannte Tatsache entdecken kann. Der relativ hohe Preis wird durch den Inhalt nicht gerechtfertigt.

A. Stephen K. Hashmi
Institut für Organische Chemie
der Johann Wolfgang Goethe-Universität
Frankfurt/Main

Metalomesogens. Synthesis, Properties, and Applications. Herausgegeben von J. L. Serrano. VCH, Weinheim/New York, 1996. 498 S., geb. 298.00 DM. – ISBN 3-527-29296-9

Über einhundert Jahre sind seit der Entdeckung der ersten Flüssigkristalle im Jahre 1888 durch F. Reinitzer vergangen, und die Chemie der Mesogene hat nichts von ihrer Attraktivität und Faszination verloren. Gerade die enge Zusammenarbeit der präparativen Chemie mit den Materialwissenschaften führte zu einer Renaissance der Flüssigkristalle, die aus dem modernen Alltag kaum mehr weg zu denken sind. Ein junger Seitenzweig der klassischen Flüssigkristalle sind die Metallomesogene. Innerhalb der letzten zehn Jahren entwickelte sich aus Laborkuriosa, die wenig Beachtung fanden, explosionsartig die Chemie der metallhaltigen Flüssigkristalle. Eigentlich war es nun längst überfällig, die Fülle dieser Ergebnisse im größeren Zusammenhang in Buchform vorzustellen; in den vergangenen Jahren wurden zwar einige wichtige Übersichtsartikel zu diesem Thema verfaßt, jedoch behandelten sie oft nur Teilgebiete. Diese Aufgabe wurde – das soll schon an dieser Stelle festgestellt werden – von J. L. Serrano hervorragend gelöst. Serrano und die anderen Autoren befassen sich seit vielen