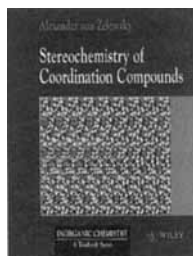


Von der Stereochemie von Koordinationsverbindungen zu modernen Methoden der Spektroskopie

Stereochemistry of Coordination Compounds. Von *A. von Zelewsky*. John Wiley & Sons, Chichester, 1996. 254 S., Broschur 24.95 £. – ISBN 0-471-95057-2/0-471-95599-X

Dieses Buch geht über die in Lehrbüchern der Anorganischen Chemie enthaltene Grundlagen-Information weit hinaus und schließt auch neuere Entwicklungen der Komplexchemie (z.B. Helicate, Komplexe von Makropolycyclen, Siderophoren) ein. Im Mittelpunkt steht die „topographische Stereochemie“, die sich mit der Art und Anzahl von Stereoisomeren und deren Symmetrie befaßt. Das Buch konzentriert sich auf „klassische“ Komplexe. Organometallverbindungen und Cluster werden aus verständlichen Gründen (S. 9) nicht berücksichtigt. Verweise auf die Originalliteratur (über 500 Zitate) geben dem Leser die Möglichkeit, sich weitergehend zu informieren.



In der Einführung (Kapitel eins) würdigt der Autor die Verdienste von Alfred Werner, der seine Koordinationstheorie in erster Linie auf stereochemischen Argumenten aufgebaut hat. Hier wäre eine klarere Abgrenzung der umfangreichen Abbildungen bzw. Einschübe vom laufenden Text wünschenswert, da der Leser an einigen Stellen leicht den Faden verliert.

Kapitel zwei diskutiert kritisch die experimentellen Methoden zur stereochemi-

schen Strukturaufklärung von Koordinationsverbindungen.

Einen kurzen Überblick über die wichtigen Koordinationsgeometrien von Komplexen der Hauptgruppen- und Übergangsmetalle gibt Kapitel drei. In Tabelle 3.1 (S. 31) fallen einige Fehler auf, z.B. zählt nicht die tetraedrische, wohl aber die quadratisch-pyramidale Geometrie zu den üblichen Koordinationspolyedern von Kupfer(II).

Kapitel vier stellt grundlegende Konzepte der topographischen Stereochemie vor. Am Anfang stehen allgemeine Betrachtungen zur Symmetrie und Isomerie von Metallkomplexen und eine Klassifizierung der Liganden. Bei der Anwendung der stereochemischen Nomenklatur entscheidet sich der Autor für einen vernünftigen Kompromiß (S. 63): er orientiert sich an den IUPAC-Regeln für die Nomenklatur anorganischer Verbindungen, richtet sich aber aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht in allen Einzelheiten danach und verwendet auch andere Konzepte. So erscheint die Einführung mehrerer Referenzsysteme zur Beschreibung der Chiralität von Metallkomplexen (S. 67–70) durchaus sinnvoll. Gewöhnungsbedürftig sind allerdings einige der auf S. 40–46 eingeführten, in der Literatur nicht geläufigen Symbole (z.B. $A = A$ für planare Chelatliganden, $A \approx A$ für nicht planare Chelatliganden).

Kapitel fünf behandelt die Stereochemie einkerniger Koordinationsverbindungen anhand von zahlreichen Beispielen. Spätestens bei den Stereoisomeren oktaedrischer Chelatkomplexe (S. 119–128) offenbart sich eine Stärke des Buches: die großzügige und anschauliche Illustration. Auch Komplexe makrocyclischer und makropolycyclischer Liganden und Siderophor-Komplexe werden berücksichtigt. Eine Anmerkung kann ich mir an dieser Stelle nicht verkneifen: der erste flexible Polyazamakrocyclus (S. 148) wurde nicht erst 1960 von Curtis, sondern schon 1937 von Alphen synthetisiert. Die Abbildungen wurden in allen Kapiteln sorgfältig bearbeitet, mir sind kaum Fehler aufgefallen (Abb. 5.73 (i) auf S. 159 ist falsch).

Kapitel sechs führt den Leser zu komplexeren, mehrkernigen Systemen. Zunächst werden Verbindungen mit einfachen Brückenliganden wie Hydroxid, Halogenid oder Bipyrimidin angesprochen. Bei supramolekularen Koordinationsverbindungen wie den Helikaten und Sauvage's molekularen Ketten und Knoten ist die Stereochemie ein zentraler Aspekt.

Kapitel sieben befaßt sich schließlich mit dem stereochemischen Verlauf von Reaktionen an Koordinationsverbindungen. Die Komplexität dieses Gebiets zwingt zur thematischen Selektion. In erster Linie werden Isomerisierungen und Substitutionen am Metall behandelt. Andere Teilgebiete wie „Reaktionen koordinierter Liganden“ und „enantioselektive Katalyse“ werden nur ganz kurz angesprochen.

Fazit: Für Komplexchemiker ist „Stereochemistry of Coordination Compounds“ ein ausgezeichnetes, überschaubares Nachschlagewerk mit vielen Beispielen und Abbildungen. Zu vielen Fragestellungen der statischen Stereochemie findet der Leser schnell Antworten. Das didaktisch gut aufgebaute Buch erscheint auch für Studenten des Hauptstudiums geeignet, allerdings ist für diese Zielgruppe die Materie schon recht speziell.

Roland Krämer

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Münster

Carbohydrate Building Blocks. Von *M. Bols*, Wiley, Chichester, 1996. 182 S. geb. 40.00 £. – ISBN 0-471-13339-6

Im Jahre 1983 erschien das mittlerweile zum Klassiker avancierte Buch von Stephen Hanessian „Total Synthesis of Natural Products: The Chiron Approach“, das vielen Chemikern die Bedeutung von Kohlenhydraten als chirale Bausteine für die Natur- und Wirkstoffsynthese vor Augen führte. Dieses Buch präsentierte „Meisterpartien“ der Kohlenhydrat-gebundenen Synthese, ohne allerdings auf die dazugehörigen „Eröffnungsvarian-

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten 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.

ten“ einzugehen. Diese Lücke schließt das vorliegende Buch von M. Bols in vorbildlicher Weise.

Bei „Carbohydrate Building Blocks“ handelt es sich nicht um ein Lehrbuch der Kohlenhydratchemie, vielmehr ist es als Leitfaden für diese Naturstoffklasse konzipiert, mit dem Ziel, dem Leser und Anwender die wichtigsten „erprobten Pfade“ zu weisen, auf denen ausgehend von 26 preisgünstigen Kohlenhydraten eine Vielzahl chiraler Bausteine synthetisiert werden können. Die Synthesesequenzen bestehen in der Regel aus drei bis vier, können in wenigen Fällen aber auch bis zu sieben oder acht Stufen umfassen.

Im ersten Kapitel wird der Leser mit den wichtigsten Ausgangsmaterialien und deren Herkunft vertraut gemacht. Trends für die Synthese der bekanntesten Stereoisomere mit zwei bis vier stereogenen Zentren werden durch prozentuale Angabe der bisher am häufigsten verwendeten Startzucker aufgezeigt.

Die anschließenden zehn Kapitel, die etwa ein Drittel des Buches umfassen, liefern eine stark komprimierte Zusammenfassung gängiger Transformationen in der Kohlenhydratchemie. Hier finden sich unter anderem Acetalisierungen, gefolgt von weiteren wichtigen Schutzgruppenstrategien, Oxidationen und Reduktionen, Eliminierungen sowie durch Säuren bzw. Basen induzierte Gerüstumlagerungen. Der Autor erreicht es, gerade dem mit Kohlenhydraten weniger vertrauten Chemiker wichtige Hinweise und Regeln an die Hand zu geben, so z. B. über die relativen Reaktivitäten der verschiedenen Hydroxy-Gruppen in Aldosen, Ketosen, Anhydrozuckern und Zuckerlactonen gegenüber Elektrophilen und in Substitutionsreaktionen.

Das Herzstück dieses Buches ist der 120-seitige Anhang, der aus einem Kompendium und mehreren kleineren Sachregistern besteht. Das Kompendium beschreibt 691 (!) von Kohlenhydraten abgeleitete chirale Bausteine, ohne dabei Anspruch auf Vollständigkeit zu erheben. Zu jeder Struktur sind die CA-Nummer, ein Literaturzitat, der Ausgangszucker und die Zahl der Synthesestufen angegeben. Diese Bausteine wiederum sind auf elf, sich auf die ersten elf Kapitel beziehenden Unterabschnitte verteilt, so daß eine enge Verbindung zwischen beiden Teilen des Buches besteht. Jeder dieser Abschnitte wird durch ein Literaturverzeichnis vervollständigt. Doch damit nicht genug, für den retrosynthetisch planenden Leser bietet das Buch eine wichtige zusätzliche Hilfe. In dem nun folgenden stereochemischen Register werden 98 stereochemische Sequenzen mit bis zu sie-

ben stereogenen Zentren in offenkettiger Darstellung vorgestellt. Neben den zu erwartenden oxy-substituierten Chiralitätszentren, finden sich hierunter auch andere Heteroatom-Substitutionen und vor allem C-Verzweigungen. Anbei sind die dazugehörigen Bausteine des Kompendiums aufgelistet, die die beschriebene Kettenlänge und die absolute Konfiguration besitzen. Wer nun noch alle partiell O-blokierten, carbocyclischen und C-verzweigten Strukturen des Kompendiums kennenlernen will, sollte die letzten drei Sachverzeichnisse im Anhang lesen, die in ähnlicher Weise strukturiert sind wie das stereochemische Register. Dem Leser werden also viele Werkzeuge für die Suche eines bestimmten Bausteins angeboten.

Das Buch besticht durch eine außerordentliche Informationsdichte. Dennoch hätte der erste Teil, besonders Kapitel drei (partiell blockierte Zucker) und Kapitel sieben (ungesättigte Zucker), etwas ausführlicher ausfallen können. Kritisch anzumerken sind auch einige fehlerhafte Strukturen (8.23, S. 56, 7.22, S. 28 und Schema 3.8). Zudem wäre es sinnvoll gewesen, Gesamtausbeuten für die Darstellung aller Bausteine anzugeben.

Zusammenfassend sei „Carbohydrate Building Blocks“ jedem ans Herz gelegt, der plant, Kohlenhydrate als enantiomerenreine Startmaterialien mit bekannter absoluter Konfiguration für die Synthese einzusetzen. Der übersichtliche und verständliche Aufbau erlaubt einen leichten Zugang zu diesem Gebiet und wird hoffentlich dazu führen, daß vielen Organikern die Scheu vor dieser Naturstoffklasse genommen wird. Hätte es dieses Buch bereits vor zehn Jahren gegeben – es wäre dem Rezensenten manch mühsamer Weg erspart geblieben.

Andreas Kirschning

Institut für Organische Chemie der
Technischen Universität Clausthal

Moderne Methoden in der Spektroskopie. Von J. M. Hollas. Vieweg, Wiesbaden, 1995. 403 S., Broschur 78.00 DM. – ISBN 3-528-06600-9

Mit diesem Buch erscheint nun das Werk „Modern Spektroskopie“ von J. M. Hollas auch in deutscher Sprache. Obwohl das Buch auf 400 Seiten sehr viel Information enthält, kann es selbstverständlich nur eine Auswahl spektroskopischer Methoden behandeln. Der gemeinsame Nenner wurde in den elektrischen Dipolübergängen gefunden, die magnetischen Resonanzverfahren wurden ausgelassen. Dadurch konnte ein sehr kom-

paktes und gut strukturiertes Lehrbuch entstehen, das trotz der enormen Spannweite von der Mikrowellen- bis zur Röntgen-Spektroskopie sehr übersichtlich bleibt.

Die ersten vier Kapitel des Buches behandeln allgemeine Grundlagen, die zum Verständnis aller spektroskopischen Methoden nützlich sind. Zunächst werden die Ergebnisse der Quantenmechanik anhand der exakt lösbaren Beispiele (H-Atom, starrer Rotator, harmonischer Oszillator) kurz behandelt. Dann folgt eine kurze Behandlung der Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung mit Molekülen. Auch hier wird auf Herleitungen verzichtet. Die drei fundamentalen Prozesse Absorption, spontane Emission und stimulierte Emission werden kurz besprochen und das Übergangsmoment als die entscheidende molekulare Größe vorgestellt. Mehrere Seiten werden der homogenen und inhomogenen Linienverbreiterung gewidmet und deren Beziehung zu Lebensdauer, Druck und Geschwindigkeitsverteilung beschrieben. Das dritte Kapitel stellt die wichtigsten Instrumente (Prismen, Gitter, Absorptionsspektrometer) vor und geht vor allem ausführlich auf die Fourier-Transform-Methode der Spektralanalyse ein. Daran schließt sich eine Beschreibung der typischen Experimentiertechniken in den einzelnen Spektralbereichen von den Mikrowellen bis zum fernen UV an. Dabei werden auch spezielle Techniken wie Abgeschwächte Totalreflexionsspektroskopie (ATR), Atom-Absorptionsspektroskopie (AAS), Induktiv gekoppelte Plasma-Atom-Emissionsspektroskopie (ICP-AES) und die Blitzlicht-Photolyse vorgestellt. Das vierte Kapitel behandelt die Molekülsymmetrie. Die wichtigsten Punktgruppen und Charakterentafeln (im Anhang) werden besprochen und deren Anwendung für Auswahlregeln an Beispielen diskutiert.

Die folgenden vier Kapitel sind verschiedenen spektroskopischen Methoden in der Reihenfolge steigender molekularer Anregungsenergie gewidmet. So behandelt das fünfte Kapitel die Untersuchung von Rotationsübergängen mit Absorptionsspektroskopie (Mikrowellen und fernes IR) sowie Raman-Spektroskopie. Soweit möglich, werden analytische Ausdrücke für die Termenergien linearer und symmetrischer Rotatoren mit Korrekturen für Zentrifugalverzerrung und Stark-Effekte angegeben. Gut ist die Behandlung des statistischen Gewichtes der Kernspins mit der Diskussion der daraus folgenden Intensitätsmuster. Das Kapitel über Vibrationspektroskopie behandelt wiederum Infrarot- und Raman-Spektroskopie. Die Eigenschwingungen mehrato-