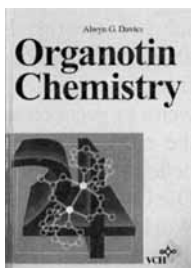


Organotin Chemistry. Von A. G. Davies. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1997. 327 S., mit Diskette, geb. 248.00 DM.—ISBN 3-527-29049-4

In den letzten Jahrzehnten hat die Chemie der schwereren Elemente aus der 4. Hauptgruppe eine bemerkenswerte Renaissance erfahren, die durch den verstärkten Einsatz dieser Elemente in der Organischen Synthese ebenso ausgelöst wurde wie durch die Entdeckung von Molekülen mit hoch und niedrig koordiniertem Silicium, Germanium, Zinn und Blei als Zentralatom. Dokumentiert wird diese Entwicklung neben vielen Monographien und Übersichtsartikeln zur Chemie der Organosilicium- und -zinnverbindungen durch das 1989 erschienene, zweibändige Sammelwerk über Organosiliciumchemie in der Reihe „The Chemistry of Functional Groups“ und dem in derselben Serie 1995 herausgebrachten Band über die Chemie von Organogermanium-, -zinn- und -bleiverbindungen, der die Literatur bis Ende 1994 erfassen soll. Lohnt sich vor diesem Hintergrund die Anschaffung eines Buches über Organozinnchemie, das sich lediglich durch eine etwas größere Aktualität auszeichnet? Vergleicht man allerdings inhaltlich die neueren Monographien sowie den erwähnten Patai-Band, so wird die unterschiedliche Zielsetzung schnell deutlich. Während die anderen Werke meist Einzelaspekte aufgreifen, beschäftigt sich das hier vorgestellte Buch vornehmlich mit der Herstellung und dem Reaktionsverhalten von Organozinnverbindungen, wobei zum Teil auch die Verwendung derartiger Substrate in der Organischen Synthesechemie mit eingeschlossen ist.

Eingeleitet wird die Monographie mit der Erörterung physikalischer Methoden und Daten, an die sich in klassischer Manner, geordnet nach den verschiedenen Typen von Organylgruppen, die Diskussion der Verfahren zur Knüpfung von Zinn-Kohlenstoff-Bindungen anschließt. Es folgen Abschnitte über funktionalisierte Organozinnverbindungen mit Sn-Halogen-, Sn-O-, Sn-N-, Sn-S-, Sn-Sn- und Sn-Metall-Bindungen. Hier wird die Vorliebe des Autors, der Professor am University College in London ist und über 30 Jahre lang die Organozinnchemie mit vorangebracht hat, für diese Derivate deutlich, die fast die Hälfte des Buches einnehmen. Ab-



geschlossen wird das Werk durch zwei kurze Kapitel über Organozinnradikale und -radikationen sowie über niedrig koordinierte Verbindungen dieses Elements.

Angaben zur Toxikologie oder zur technischen Verwendung von Organozinnverbindungen sucht man meist vergeblich. Es liegt ein im besten Sinne konventionelles Buch vor, in dem Synthese, Strukturen und Reaktionsverhalten von Organozinnverbindungen eindeutig im Vordergrund stehen. Abgerundet wird es durch ein umfangreiches Sachregister und ein Autorenregister, das eine schnelle Zuordnung der Literaturzitate zu den einzelnen Kapiteln ermöglicht. In diesem Zusammenhang mutet die mitgelieferte Diskette mit Literaturangaben eher als Spielerei an, da sie ohne eine spezielle Software kaum Informationen vermittelt, die nicht auch aus dem Register ersichtlich sind. Möglicherweise sieht das die jüngere Generation deutlich anders.

Irrtümer oder Ungereimtheiten sind selten. Doch gerät beispielsweise die Stellungenbenennung von Alkylsubstituenten an Arylgruppen gelegentlich durcheinander. Ärgerlicher ist der Verweis auf kaum zugängliche Tagungsberichte, vornehmlich dann, wenn diese Arbeiten noch im selben Jahr in renommierten Zeitschriften veröffentlicht wurden. Mehr zum Schmunzeln sind hingegen Passagen wie die in der Einleitung angeführten Nomenklaturregeln, wo es heißt: „...the names of the attached ligands are given in alphabetical order, ...“ und als erstes Beispiel für diese Regeln „dimethyldichlorostannane“ angegeben ist. Inkonsistent ist die Zuordnung von Stannaiminen (korrekter Stannanimine) und Stannaphosphenen zu zwei unterschiedlichen Kapiteln.

Diese Ungereimtheiten vermögen jedoch den insgesamt sehr positiven Eindruck nicht zu schmälern. Basierend auf etwa 1400 Literaturzitaten, meist jüngeren Datums, wird ein eindrucksvoller, wenn auch nicht vollständiger, Überblick über die präparativen Aspekte der Organozinnchemie gegeben. Die Ausstattung des Buches ist hervorragend. Hervorzuheben sind die gut strukturierten Tabellen und vor allem die reichlich vorhandenen, klaren Formelschemata, die ein schnelles Erfassen des Inhalts ermöglichen. Das Buch kann deshalb ohne Vorbehalt jedem synthetisch tätigen Organiker oder Metallorganiker empfohlen werden, wobei der für Monographien dieser Art gerade noch annehmbare Preis die Kaufentscheidung mit beeinflussen dürfte.

Manfred Weidenbruch
Fachbereich Chemie
der Universität Oldenburg

Stable Carbocation Chemistry. Herausgegeben von G. K. S. Prakash und P. von R. Schleyer. Wiley, New York, 1996. 587 S., geb. 65.00 £—ISBN 0-471-59462-8

Carbokationen sind langlebig, wenn die Abwesenheit von Nucleophilen intermolekulare Reaktionen ausschließt und eine hinreichend tiefe Energiemulde Isomerisierungen verhindert. In diesem Sinn „stabile“ Carbokationen sind Thema des vorliegenden Buchs, das aus einem Symposium zum 65. Geburtstag von G. A. Olah hervorging und 17 Beiträge führender Forscher enthält.

In Kapitel 1 beschreibt Olah seine bahnbrechenden Arbeiten, für die er 1994 mit dem Nobelpreis ausgezeichnet wurde. Ergänzend berichtet G. K. Surya Prakash (Kapitel 4) über neuere und neueste Ergebnisse aus Olahs Institut (u. a. über Carbokationen mit Silylgruppen oder raumerfüllenden Substituenten, vom Pagodan abgeleitete Kationen und Dikationen). Olahs Erfolgsrezept lautet, stark verkürzt: „Supersäuren und NMR“. Seit den Anfängen sind die Supersäuren nahezu unverändert geblieben (meist SbF_5 und/oder FSO_3H , evtl. mit SO_2ClF verdünnt), während das NMR-Instrumentarium wesentlich erweitert wurde. Die Isotopenstörungsmethode unterscheidet statische von äquilibrierenden Carbokationen (M. Saunders et al., Kapitel 9). Ähnliche Ziele verfolgt die Festkörper-NMR-Spektroskopie (CPMAS) in amorphem SbF_5 , die Tieftemperaturmessungen bis hinab zu 5 K erlaubt (P. C. Myrhe, C. S. Yannoni, Kapitel 12). Intrinsische Isotopeneffekte lassen sich zur Struktur- und Konformationsanalyse nutzen (D. Forsyth, Kapitel 10). Strukturmodelle lassen sich durch die Berechnung chemischer Verschiebungen (IGLO, GIAO) verifizieren. IR-Spektren von Carbokationen in SbF_5 -Matrices (D. E. Sunko, Kapitel 11) wären ohne die Hilfe berechneter Schwingungsfrequenzen nicht interpretierbar. Die Grundlage solcher Berechnungen sind bessere und schnellere quantenchemische Methoden, die exakte Strukturen auch größerer Carbokationen zugänglich machen (P. von R. Schleyer et al., Kapitel 2). Vergleichbare Informationen liefert experimentell nur die Röntgenstrukturanalyse (T. Laube, Kapitel 14), deren Anwendungsbreite leider durch extreme Schwierigkeiten bei der Kristallzüchtung von Carbokation-Salzen begrenzt ist. Wichtige thermodynamische Daten von Carbokationen wurden durch kalorimetrische und elektrochemische Messungen gewonnen (E. M. Arnett, R. A. Flowers, Kapitel 8). Im Ansatz interessant, aber in der Aussage wenig kon-

kret und deshalb etwas enttäuschend ist Kapitel 13 (D. T. Clark) über Carbokationen an Grenzflächen und deren Untersuchung durch ESCA (Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlen).

Neben diesen methodisch orientierten Beiträgen findet man andere, die speziellen Typen von Carbokationen gewidmet sind: Carbokationen mit μ -Hydridbrücken (T. S. Sorensen, Kapitel 3), Vinylkationen (H.-U. Siehl, Kapitel 5), $C_9H_9^+$ = 9-Barbaralyl-Kationen und Isomere (P. Ahlberg, Kapitel 6). Auch die Reaktionen „stabiler“ Carbokationen sind angemessen vertreten: Umlagerungen, insbesondere von Arenonium-Ionen (V. G. Shubin, G. I. Borodkin, Kapitel 7), Carbonylierungen von Alkanen (J. Sommer, Kapitel 15), elektrophile Substitution von Aromaten (K. Shudo, T. Ohwada, Kapitel 16). Höchst bemerkenswert ist die Zahl, Vielfalt und Selektivität der Umwandlungen, die Naturstoffe (vorwiegend Terpene und Steroide) in Supersäuren erfahren (J.-C. Jacquesy, Kapitel 17). Die in den Kapiteln 15–17 beschriebenen Reaktionen werden in der Regel nicht durch die Carbokationen selbst, sondern durch deren protonierte Formen oder Lewis-Säure-Addukte („Superelektrophile“) ausgelöst. Damit hat nun auch die Chemie in Supersäuren ihre reaktiven, nur indirekt nachweisbaren Zwischenstufen: Dikationen spielen dort eine ähnliche Rolle wie einfache Carbokationen in nucleophilen Medien.

Den Herausgebern ist es gelungen, Überschneidungen weitgehend zu vermeiden und von den Autoren (wie auch vom Verlag) hohe Qualität einzufordern. Die Gestaltung ist vorbildlich und störende Fehler sind selten (26b/S.148, 9/S.167, 15/S.204, 2/S.550, in Abb. 11.7 fehlen die exp. Daten, in Abb. 15.5 ist die Bezifferung der Kurven vertauscht). Man erhält „aus erster Hand“ einen aktuellen (Literatur in der Regel bis 1995), umfassenden Überblick über ein fruchtbares und wohlbestelltes Feld der physikalisch-organischen Chemie. Die dort erarbeiteten Konzepte und Methoden können auch auf anderen Gebieten neue Entwicklungen fördern. Dieses Buch sollte viele interessierte Leser finden.

Wolfgang Kirmse
Lehrstuhl für Organische Chemie
der Universität Bochum

Praxis in der Organischen Chemie. Von J. Leonhard, B. Lygo und G. Procter. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1996. 285 S., Broschur 58.00 DM.—ISBN 3-527-29411-2

Ein wesentlicher Teil der Organischen Chemie beinhaltet präparatives Arbeiten.

Es ist hinlänglich bekannt, daß der Erfolg eines Experiments auch von der korrekten Durchführung abhängig ist. Das vorliegende Handbuch ist nicht nur eine gelungene Einführung für das Arbeiten im Labor, sondern auch ein übersichtlicher Leitfaden für den täglichen Laborgebrauch. In 17 Kapiteln werden in diesem Buch wichtige Aspekte für die erfolgreiche Durchführung chemischer Synthesen diskutiert und erläutert. Neben einem Kapitel über die eigentliche Reaktionsdurchführung enthält das Buch Abschnitte über Sicherheit, Protokollführung, sinnvolle Laborausstattung, Reinigung von Lösungsmitteln und Reagentien, Charakterisierung von Substanzen und die Nutzung der chemischen Fachliteratur. Spezielle Techniken oder Apparaturen werden an Hand klarer Abbildungen illustriert. Abbildungen von Glasgeräten, wie beispielsweise von Destillationsapparaturen oder Vakuumlines enthalten bereits Maßangaben, so daß man diese Skizzen direkt an einen Glasbläser weitergeben kann. Dabei gefallen insbesondere die schnörkellosen und sich auf das wesentliche beschränkenden Zeichnungen. Als sehr nützlich fielen dabei Dreivegehähne mit Schliff auf, die es selbst mit einem Einhalskolben erlauben, unter Schutzgas zu arbeiten. Bei der Beschreibung von Destillationsapparaturen für Lösungsmittel ist allerdings eine Konstruktion abgebildet, die nicht unbedingt zu empfehlen ist, denn das Lösungsmittel im Auffanggefäß kann sehr heiß werden. Auch sind bei Abbildung 5.1 zwei Beschriftungen vertauscht.

Mittlerweile werden auch im Bereich der Organischen Chemie sehr viele Reaktionen unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Dieser Tatsache wird ausführlich Rechnung getragen. So sind Inertgasanlagen und Spritzentechniken zum Transfer metallorganischer Reagentien beschrieben. Selbst die Reinigung der Spritzen wird erläutert. Da bekanntermaßen die Produkte nur in den seltensten Fällen hochrein aus dem Reaktionsansatz ausfallen, sind der Isolierung und Reinigung der Reaktionsprodukte zwei Kapitel gewidmet. Besonders ausführlich beschrieben sind chromatographische Verfahren, wie die Flashchromatographie, HPLC und MPLC. Auf spezielle Gesichtspunkte, die bei der Durchführung von Reaktionen im kleinen und großen Maßstab zu berücksichtigen sind, wird ebenfalls eingegangen. Im Vergleich zur englischen Originalausgabe fehlt das Kapitel mit Beispielreaktionen bzw. ist zum Teil in andere Kapitel eingearbeitet. Neben der eigentlichen präparativen Arbeit beeinflussen auch eine saubere Protokollführung und Dokumentation der Ergebnisse den Wert

eines Projektes. Dies werden all diejenigen wissen, die zur Schlamperei neigende Kollegen oder Mitarbeiter haben. Als Vorlage ist eine vorbildliche Seite aus einem Laborjournal abgebildet. Sinnvolle Vorschläge zur Zusammenstellung der spektroskopischen Daten neuer Verbindungen sind ebenfalls enthalten. Das entsprechende Kapitel schließt mit wertvollen Hinweisen zum Verfassen wissenschaftlicher Arbeiten.

Zur Planung einer Synthese gehört auch die effektive Nutzung der chemischen Literatur. Hier sind wichtige, vor allem auch elektronische Quellen angeführt, wenngleich kaum Benutzungshinweise angegeben werden. Auch hätte man die erwähnten Quellen in Form einer Tabelle übersichtlicher darstellen können. Die Hinweise im Zusammenhang mit dem World Wide Web sind ebenfalls recht dürftig. Beispielsweise sind nur ein Browser und zwei chemierelevante Internet-Adressen genannt.

Das Buch wird ergänzt durch einen Anhang, in dem Eigenschaften von Lösungsmitteln, Gasen, pK_a -Werte CH-acider Verbindungen, Lewis-Säuren, Reduktions- und Oxidationsmittel aufgelistet sind. Allerdings fehlen hier entsprechende Literaturangaben. Etwas kurz (5 Seiten) ist auch das Kapitel über Sicherheit. Man hätte bei einer deutschen Ausgabe konkretere landesspezifische Angaben, beispielsweise zu Betriebsanweisungen, TRGS 451 und zur Entsorgung von Chemikalien berücksichtigen können. Auf entsprechende Literatur wird aber hingewiesen.

Die Autoren gehen in dem Buch ausführlich auf mögliche Probleme der Laborarbeit ein und geben Hilfestellung bei der Fehlersuche. Wichtig ist auch ihr Anliegen, in Anbetracht von Mißerfolgen nicht zu verzweifeln, da auch diese Ergebnisse darzustellen und vielleicht später zu erklären sind. Dies erscheint vor allem für Neueinsteiger bei der selbständigen Laborarbeit erwähnenswert. Aber auch der gestandene Wissenschaftler kann noch einige Kniffe und Tricks entnehmen. Insgesamt ist das Buch sehr empfehlenswert.

André J. Niestroj, Martin E. Maier
Institut für Organische Chemie
der Universität Halle-Wittenberg

Macrocyclic Synthesis. A Practical Approach. (Reihe: Practical Approach in Chemistry.) Herausgegeben von D. Parker. Oxford University Press, Oxford, 1996. 252 S., Broschur 29.95 £/geb. 50.00 £.—ISBN 0-19-855840-6/ISBN 0-19-855841-4