

hen im Vordergrund des Beitrags von M. S. Gordon et al. Diese Verbindungen zeigen oft ungewöhnliche Koordinationsumgebungen, was die Berechnung oft sehr aufwändig macht und die Anwendung von Multireferenzmethoden erfordert. Dies wird an verschiedenen Beispielen ( $\text{TiX}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{H}_6$ ,  $\text{Ti}_2\text{H}_8$ ,  $\text{H}_2\text{Ti}=\text{EH}_2$ ) demonstriert.

Der Beitrag von J. N. Harvey macht auf ein besonderes Problem der metallorganischen Computerchemie aufmerksam, nämlich auf die verschiedenen zu berücksichtigenden Spinzustände. Am Beispiel von „Spin-Forbidden Reactions“ zeigt Harvey, wie ein Wechsel der Potentialhyperfläche während der Reaktion untersucht werden kann. Er stellt in verschiedenen Beispielen mehrere Möglichkeiten vor, wie die Punkte lokalisiert werden können, an denen der Übertritt von der einen zur anderen Potentialfläche erfolgt.

K. Krogh-Jespersen et al. vergleichen die Ergebnisse von Dichtefunktionalmethoden mit MP2-Rechnungen für die oxidative Addition von Wasserstoff an  $\text{M}(\text{PH}_3)_2\text{Cl}$  ( $\text{M} = \text{Rh}, \text{Ir}$ ). Auch sie kommen zu dem Ergebnis, dass die Dichtefunktionalmethoden den besten Kompromiss zwischen Genauigkeit und Rechenaufwand darstellen. Relativistische Effekte stehen im Mittelpunkt des Beitrags von B. Bursten. Am Beispiel von Actinidenkomplexen werden die besonderen Herausforderungen hervorgehoben, die die Berechnung dieser Verbindungen mit sich bringt. Gerade die dynamische Korrelation und die große Anzahl von annähernd energiegleichen 5f- und 6d-Orbitalen bringt einen großen Rechenaufwand mit sich, der mit relativistischen DFT-Rechnungen (insbesondere PW91) gut gelöst werden kann. T. P. Hamilton berichtet über Doppelbindungen zwischen Elementen der Gruppen 13 und 15, die allgemein als  $\text{H}_2\text{M}=\text{EH}_2$  dargestellt werden können. Verbindungen von  $\text{H}_2\text{B}=\text{NH}_2$  bis  $\text{H}_2\text{Ga}=\text{AsH}_2$  werden mit verschiedenen Ab-initio-Methoden (HF, MP2, CCSD(T)) beschrieben.

Das letzte Kapitel ist den Metallocenen gewidmet. Sowohl  $\text{Cp}_2\text{E}$ - als auch  $\text{CpE}$ -Strukturen mit Hauptgruppenelementen der Gruppen 1, 2, 13 und 14 werden in unterschiedlichen Geometrien und unter Betrachtung verschiedener Haptizitäten untersucht. Die Vor-

und Nachteile semiempirischer, Ab-initio- und Dichtefunktionalmethoden werden zusammen mit Populationsanalysen, Verschiebungsrechnungen und Ligandeneffekten an verschiedenen Beispielen diskutiert. Der Beitrag geht auch auf Details ein, die bei der Erstellung der Inputs in Hinsicht auf Symmetrien und theoretisches Niveau zu beachten sind.

Das vorliegende Buch vermittelt einen Eindruck davon, in welchen Forschungsgebieten der metallorganischen Chemie Computer Hilfestellungen leisten können. Speziell die in den Vordergrund gestellte Diversität der Beiträge spricht einen breiten Leserkreis an. Jedoch sollte der versprochene „how-to-approach“ nicht zu wörtlich genommen werden, das Buch ist keine Anleitung zur Bedienung der Programme. Es ist sehr schwer, den Bereich „Computational Organometallic Chemistry“ umfassend darzustellen, es sollte aber nicht unerwähnt bleiben, dass einige Themen fehlen: Ich habe einen Beitrag zu Ab-initio-Moleküldynamikrechnungen, zu Clustermethoden und einen separaten Beitrag zur Berechnung von „properties“ vermisst. Gerade die Berechnung von Moleküleigenschaften ist für viele experimentell tätige Chemiker das zentrale Anliegen!

Thomas Straßner

Institut für Anorganische Chemie  
der Technischen Universität München

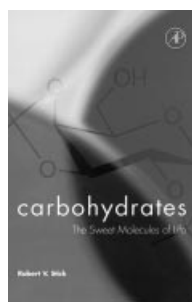
**Carbohydrates.** The Sweet Molecules of Life. Von Robert V. Stick. Academic Press, London 2001. 265 S., geb. 64.95 \$.—ISBN 0-12-670960-2

Das vorliegende Buch ist ein weiteres in der Reihe von Büchern über Kohlenhydratchemie, die in den letzten Jahren erschienen sind. Es behandelt in recht konzentrierter Form die wichtigsten Aspekte moderner Kohlenhydratchemie, wobei der Autor sein Hauptaugenmerk auf die Synthese von Zuckern und Sacchariden rich-

tet. Im Klappentext wird das Buch für alle, die sich für die Chemie der Kohlenhydrate interessieren, empfohlen, insbesondere auch für fortgeschrittene Studierende.

Der Autor beschreibt auf 256 Seiten alle wichtigen Bereiche der Kohlenhydratchemie in übersichtlicher Weise. Nach einer schönen Einführung in die Geschichte der Kohlenhydrate mit der Schilderung der erstaunlichen Leistungen Emil Fischers werden wichtige Begriffe wie Konformation und anomerer Effekt anschaulich erläutert. Es folgt ein gelungenes Kapitel über in der Kohlenhydratchemie verwendete Schutzgruppen, das dem Leser einen guten Einblick in die spezielle Problematik der Schutzgruppentechniken bei Zuckern gibt. In zwei weiteren Kapiteln, deren Aufbau sich im Wesentlichen an den am Markt vorhandenen Büchern orientiert, werden zunächst auf 44 Seiten die Reaktionen von Monosacchariden und anschließend auf 64 Seiten Glycosylierungen und der Aufbau der O-glycosidischen Bindung behandelt. Besonders im letztgenannten Kapitel werden in hervorragender Weise alle neueren Entwicklungen vorgestellt. Die letzten vier Kapitel, die sich mit der Oligosaccharidsynthese (einschließlich neue Festphasen- und enzymatische Synthesen), Disacchariden, Oligo- und Polysacchariden sowie Glycokonjugaten und Kohlenhydratimpfstoffen beschäftigen, sind sehr knapp abgefasst, sodass zum Verständnis der Themen andere Bücher herangezogen werden müssen. Insbesondere die biologischen Aspekte von Kohlenhydraten sind doch recht oberflächlich dargestellt, und etwas mehr Substanz wäre wünschenswert gewesen.

Jedes Kapitel schließt mit einem kurzen Literaturverzeichnis, das die wichtigsten Arbeiten auf dem jeweiligen Teilgebiet zusammenfasst. Am Ende des Buchs findet sich ein Anhang, in dem auf die Nomenklatur von Zuckern (als Verweis auf die entsprechende Literatur) eingegangen wird, und eine Übersicht über die wichtigsten Zeitschriften und Monographien zum Thema Kohlenhydrate. Das Stichwortverzeichnis ist sehr gründlich und ermöglicht ein schnelles Auffinden der gesuchten Begriffe. Sehr gelungen sind die Formelschemata in diesem Buch, die mit außerordentlicher Sorgfalt ge-



zeichnet wurden. Das abschließende Literaturverzeichnis umfasst 205 Zitate und erscheint ausreichend. Anzumerken ist lediglich, dass an einigen Stellen nicht die Originalliteratur, sondern lediglich Lehrbücher zitiert werden.

Das Buch ist besonders für alle Forscher geeignet, die sich rasch über die wichtigsten Aspekte und modernen Entwicklungen auf dem sich schnell entwickelnden Gebiet der Kohlenhydrate informieren wollen. Als Lehrbuch für fortgeschrittene Studierende erscheint es allerdings weniger geeignet.

Thomas Ziegler

Institut für Organische Chemie  
der Universität Tübingen

**Green Chemical Syntheses and Processes.** (ACS Symposium Series, Band 767.) Von *Paul T. Anastas, Lauren G. Heine* und *Tracy C. Williamson*. Oxford University Press, Oxford 2000. X + 353 S., geb. 79.50 £. —ISBN 0-8412-3678-X

Nach dem einführenden Kapitel der Herausgeber behandelt der Abschnitt „Designing Safer Chemicals“ zunächst die Bekämpfung von Raupen der Gattung *Lepidoptera*. Tebufenozid brachte wegen hoher Selektivität in der Insektenbekämpfung durch Mimikose von 20-Hydroxyecdysen der Rohm and Haas Company den „Presidential Green Chemistry Award“ ein. Der Bekämpfung ähnlicher Insekten mit Pheromonen, deren Vorprodukte durch In-vivo-Synthese von Hefen billiger wurden, stehen zu hohe Spezifitäten im Wege.

Ein weiterer Beitrag befasst sich mit den Möglichkeiten, das Cr-, Co- oder Cu-Zentralmetall in technisch eingesetzten Metallkomplexfarbstoffen durch Fe zu ersetzen. Nur in Einzelfällen könnte es möglich sein, neue Produkte für Polyamid-Färbungen zu nutzen (Patente). Die dauerhafte Beschichtung von Metallen mit Farbanstrichen oder Polymeren erfordert regelmäßig Chromatbäder. Diese lassen sich durch Phosphatierung umgehen, obwohl auch danach mit Chromat eine bessere Haftung erzielt wird.

Der Abschnitt „Green Chemical Syntheses“ umfasst vier Kapitel. Neben dem

Ersatz von Phosgen, Dimethylsulfat und Methylhalogeniden durch Dimethylcarbonat geht es um den Einsatz von Wasser oder von Mischungen aus Wasser mit organischen Lösungsmitteln in der organischen Synthese. Es fällt auf, dass die vielseitigen lösungsmittel- und abfallfreien Reaktionen, die im Festkörperlereich ohne jede Aufarbeitungsnötigkeit mit 100% Ausbeute gelingen, keine Erwähnung finden. Dies ist um so weniger verständlich, als keines der angegebenen Beispiele an 100% Ausbeute herankommt und alle eine reinigende Aufarbeitung erfordern. So geht es hier bestenfalls darum, „gute“ Ausbeuten bei den (meist unvollständigen) Reaktionen zu erhalten, und die nachfolgende Aufarbeitung bleibt unerwähnt. Abfallvermeidungsstrategien sind kaum erkennbar. Gleichwohl sind einige der referierten Reaktionen synthetisch interessant: Dimethylcarbonat (Sdp. 90°C) dient bei 180–220°C der Monomethylierung aktiver Methylenverbindungen, der Spaltung von Ketonen zu zwei Methylestern und der Umwandlung von Oximen mit aktiver Methylengruppe zu N-Methyloxazolinonen. Die Monoalkylierung von Anilinderivaten wird in Gegenwart von Zeolithen bei 120–150°C vorgenommen. Der Anspruch, wonach kein Abfall entsorgt werden müsse (Seite 98), besteht aber zu Unrecht. Besonders auffällig ist dies bei 100% Umsatz und nur 22% Ausbeute in Tabelle 5 auf Seite 96.

Synthesen in Wasser sind schon länger bekannt. Der Optimismus für die Umwelt wird sogleich gedämpft, wenn Pyridin, Triethylamin, Acetonitril, Tetrahydrofuran und Schwermetall(komplexe) zugesetzt werden oder die (chromatographische) Aufarbeitung organische Lösungsmittel erfordert. Der Schwerpunkt liegt bei Allylierungen, Propargylierungen (Aldehyde, Cycloketone) und Ethinylierungen mit den Metallen Sn, Zn, In, Bi, Mn, Pd, Ru oder deren Komplexen. Die Nützlichkeit erweist sich in Kohlenhydratsynthesen ohne Schutzgruppen. Direkte Vergleiche mit den in anderen Reaktionsmedien intensiv bearbeiteten Syntheseverfahren sind nicht gezogen. Insbesondere ist der Nettogewinn für die Umwelt fraglich, wenn aufwändig aufgearbeitet werden muss und auch die wässrige Phase als Abfall

entsorgt werden muss (Indium kann elektrolytisch zurückgewonnen werden). Jedenfalls sind Verringerungen der Synthesestufenzahlen immer vorteilhaft. Mechanistisch behandelt werden die Allylindium-Reaktionen mit Carbo-nylverbindungen in wässrigen Medien (häufig dient THF als Cosolvens). Die Diastereoselektivitäten und Ausbeuten variieren beträchtlich, und die Allylierungsprodukte lassen sich in Folgesynthesen nutzen.

Im Abschnitt „Biocatalysis and Biosynthesis“ werden in vier Kapiteln grundlegende enzymatische Prozesse behandelt. Die Addition von Wasser an Adiponitril liefert 5-Cyanovaleramid. Der Prozess mit *Pseudomonas chlororaphis*-B23-Zellen in „Calcium Alginate Beads“ ist kommerzialisiert. Die Umwandlung von Toluol über *p*-Kresol zu *p*-Hydroxybenzoesäure gelingt mit rekombinanter *Pseudomonas putida*-EM-2878 mit über 99% Selektivität, was im Vergleich zu den 48% Ausbeute (60% Umsatz) bei der energieaufwändigen Kolbe-Schmitt-Synthese aus Kaliumphenolat ein großer Fortschritt wäre. Entsprechend können substituierte Toluole mit freier *p*-Stellung oder 4-Methylphenole zu den *p*-Hydroxybenzoesäuren umgewandelt werden. Es dürfte sich lohnen, hier weiterzumachen.

Die Herstellung von Ethanol aus cel-lulosehaltiger Biomasse soll mit genetisch veränderten rekombinanten *Saccharomyces*-Hefen erreicht werden, mit denen Glucose und Xylose gleichzeitig fermentiert werden. Die angewandte Gen-Integrationstechnik wird beschrieben. Pilotanlagen waren über Hunderte von Generationen erfolgreich. Die kosteneffiziente Produktion des Kraftstoffs Ethanol aus Celluloseabfällen ist in Sichtweite.

Für die Verwertung giftiger Zuckerrohr-Schlempe (aus der Alkoholproduktion), die in Brasilien offenbar zu über 1 Mia. Hektoliter pro Jahr anfällt, wurden verschiedene Wege beschritten. Umweltfreundlich ist die Erzeugungsmikrobieller Biomasse, die durch rekombinante Stämme von *Aspergillus nidulans* verbessert werden könnte.

Zum Abschnitt „Environmentally Benign Catalysis“ gehören fünf inhomogene Kapitel. Die Abtrennung von Katalysatoren aus Reaktionsgemischen ist ein oft besonders aufwändiges Problem.