

enzyklopädischer Breite behandelt wird, ist es als „Einstieg“ kaum geeignet, schon gar nicht als Lehrbuch für Studierende. Diesem Nachteil wollten die Autoren dadurch begegnen, dass sie in der vorliegenden kompakteren Fassung ein ganzes Kapitel sowie zahlreiche Unterkapitel weggelassen haben. So ist zwar ein sowohl im Inhalt als auch im Format wesentlich handlicheres Buch als das Original entstanden (die Seitenzahl wurde von 1267 auf 688 beinahe halbiert), aber als Lehrbuch kann es trotzdem nicht bezeichnet werden. Dazu wäre eine neue Konzeption, zumindest eine rigidere Straffung des Stoffs erforderlich gewesen. Auch das jetzt erschienene Buch ist eher ein „Kompendium stereochemischen Wissens“ (Rezension in *Angew. Chem.* **1996**, 108, 603-604) als eine Einführung in das Gebiet. Es ist also kein kurz gefasstes und übersichtliches Lehrbuch der Stereochemie organischer Verbindungen, in dem vor allem die Grundgedanken und Prinzipien behandelt werden. Da es sich nicht um ein neues Werk handelt, wird an dieser Stelle auf eine detailliertere Diskussion seines Inhalts verzichtet und auf die oben genannte Rezension verwiesen.

Um ohne größere Abschnitte neu zu formulieren eine wesentliche Kürzung zu erreichen, mussten leider auch wichtige Teile wie das gesamte Kapitel 12 („Stereoselective Synthesis“) der Originalausgabe entfallen. Diese Entscheidung der Autoren ist zu bedauern, denn dieses wichtige Gebiet sollte eigentlich in keinem Buch über organische Stereochemie fehlen. Auf weniger wichtige Unterkapitel konnte ersatzlos verzichtet werden, oder sie wurden ganz knapp zusammengefasst. Für die weggefallenen Abschnitte werden Literaturhinweise angegeben. Gegenüber dem Originalwerk ist offenbar kein neuer Teil hinzugekommen – man hätte z.B. an Nucleotide, Proteine und andere Makromoleküle, metallorganische Verbindungen, Übergangsmetallkomplexe oder enantioselektive Katalyse denken können –, sodass sich die Aktualisierung im Wesentlichen auf die Literaturangaben (die neuesten sind von 2000) beschränkt. Man hätte sich allerdings zu manchen Themen aktuellere Literaturzitate gewünscht. Beispielsweise stammen die Angaben zur Ringinversion und zur Doppelbindungsverschiebung im Cyclo-

octatetraen aus dem Jahr 1957 bzw. 1964. Bei den Metallocenen, die im Kapitel 13 („Chirality in Molecules Devoid of Chiral Centers“) kurz erwähnt werden, wird auf Übersichtsartikel aus den Jahren 1967 und 1970 verwiesen.

In manchen Abschnitten muss man bezweifeln, ob so viele Details in einem Buch mit diesem Titel erforderlich und angebracht sind: Müssen Studierende den Unterschied zwischen „Eutomer“ und „Distomer“ (Seite 135) wirklich kennen? Andererseits vermisst man einige wichtige Dinge. So werden die zum Verständnis der chiralen Induktion wesentlichen Regeln von Cram, Felkin, Anh und Sharpless nur ganz knapp erwähnt bzw. gar nicht behandelt. Ebenso ist es unverständlich, dass im Abschnitt „Biological Properties“ des Kapitels 6 nicht mehr auf das Thalidomid (Contergan) eingegangen wird. Auch der Wegfall des „Glossary“ am Ende des Buches, in dem alle wichtigen Begriffe der Stereochemie erklärt werden, ist besonders aus der Sicht von Studierenden zu bedauern.

Andere Schwächen des zugrunde liegenden Werks aus dem Jahr 1994 sind natürlich auch in der Kompaktausgabe vorhanden. Den Rezensenten stört insbesondere, dass die Autoren keine einheitliche Konformationsnomenklatur verwenden, sondern das leider nach wie vor heillose Durcheinander beibehalten haben. Die Klyne-Prelog-Definitionen werden zwar im Abschnitt 2-4 eingeführt, aber dann kaum noch verwendet, sodass z.B. beim 1,3-Butadien von der *s-cis*- und der *s-trans*-Form statt von der synclinalen und der antiperiplanaren Form die Rede ist. Eine klare Nomenklatur, die deutlich zwischen Konfigurationen und Konformationen unterscheidet, ist durchaus möglich und sollte im Interesse des Gesamtgebietes der Stereochemie auch allgemein akzeptiert werden.

Die „Komprimierung“ kommt auch im kleineren Format und der reduzierten Schriftgröße zum Ausdruck. Dadurch hat die Druckqualität leider etwas gelitten. Die Größe der Formeln und Abbildungen blieb zwar weitgehend unverändert, trotzdem ist ihre Qualität in einigen Fällen unzureichend. Die Zitierweise wurde vom informativeren Namen-Jahr- auf das Platz sparendere Nummern-System umgestellt.

Ein ähnliches Ziel, nämlich aus dem zu voluminösen Original ein für Studierende geeignetes, handlicheres Werk zu schaffen, verfolgte auch die 1998 erschienene deutsche Ausgabe *Organische Stereochemie*, die deutschsprachigen Studierenden eher zu empfehlen ist als die neue, inhaltlich nicht so stark gekürzte englische Fassung.

Die Stärken des Buchs, dessen Konzeption auf das Jahr 1962 zurückgeht, liegen im Bereich der statischen Stereochemie. Hier leistet es als Nachschlagewerk hervorragende Dienste. Demgegenüber kommt die dynamische Stereochemie („stereochemistry of reactions“) eindeutig zu kurz. Der Rezensent kann das Buch Studierenden auch deshalb nicht uneingeschränkt empfehlen, weil es nach seiner Ansicht einen Vergleich mit anderen Einführungen in die organische Stereochemie nicht besteht.

Paul Rademacher  
Institut für Organische Chemie  
der Universität Essen

**Metal Dihydrogen and  $\sigma$ -Bond Complexes.** Von Gregory J. Kubas. Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York 2001. 472 S., geb. 95.00 \$.—ISBN 0-306-46465-9

Komplexe mit nichtklassisch koordinierten Liganden stehen immer mehr im Mittelpunkt des Forschungsinteresses, einige Hundert Arbeiten über solche Verbindungen wurden bereits veröffentlicht. Diese Komplexe haben koordinierte X-Y- $\sigma$ -Bindungen, deren Elektronen über ein koordinativ und elektronisch ungesättigtes Metallzentrum delokalisiert sind. Das klassische Lewis-Konzept der lokalisierten Zweielektronenbindung ist hier nicht mehr anwendbar. So ist es nicht verwunderlich, dass die Existenz solcher Komplexe, obwohl bereits vor mehr als 30 Jahren darauf hingewiesen wurde, bis in die frühen achtziger Jahre, als Kubas einen Diwasserstoffkomplex und Green und Brookhart Komplexe mit agostischen Bindungen eindeutig beschreiben konnten, als unsicher galt. Seitdem sind einige hervorragende Übersichtsartikel über spezielle Themen (H-H-, C-H-, und Si-H-Koordination und Aktivierung) in

diesem weiten Forschungsgebiet erschienen (z. B. von Crabtree, Morris, Heinekey, Schubert, Corey, Eisenstein und Lledos, um nur die wichtigsten zu nennen). 1993 fasste Crabtree die Forschungsergebnisse auf dem Gebiet der  $\sigma$ -Komplexierung in einem Artikel in der *Angewandten Chemie* zusammen. Aber der Umfang dieses Übersichtsartikels ist verständlicherweise begrenzt und in der jüngsten Zeit wurden große Fortschritte auf dem Gebiet der nichtklassischen Komplexe gemacht (Untersuchungen der dynamischen Eigenschaften von Diwasserstoffkomplexen, die Entdeckung der Diwasserstoffbrückenbindung, Synthesen von Borankomplexen mit B-H- $\sigma$ -Bindungen). Eine aktuelle Abhandlung über nichtklassische Komplexe, in der ihre Synthesen, Strukturen, dynamischen und spektroskopischen Eigenschaften und Reaktivitäten beschrieben werden, war dringend erforderlich. So ist es eigentlich naheliegend, dass ein ausgewiesener Experte, der Entdecker des ersten Diwasserstoffkomplexes, ein entsprechendes Werk verfasst hat.

Wie der Titel des Buchs bereits andeutet, liegt der Schwerpunkt auf der Beschreibung von Komplexen mit  $\eta^2$ -koordiniertem molekularem Wasserstoff. Dies ist nicht nur auf die besondere Rolle der Diwasserstoffkomplexe bei den nichtklassischen Komplexen zurückzuführen, sondern spiegelt auch die große Bedeutung von Wasserstoff in industriellen Hydrierungsprozessen und die Bestrebungen wider, die Mechanismen zu verstehen, nach denen natürlich vorkommende Systeme wie Enzyme Diwasserstoff produzieren und/oder aktivieren.

Das Buch beinhaltet 13 Kapitel. Das 1. Kapitel ist eine knappe und prägnante Einführung in das Thema. Hier wird auf die Verknüpfung zwischen klassischen Koordinationsverbindungen,  $\sigma$ -Komplexen und nichtklassischen Hauptgruppenelement-Spezies wie  $H_3^+$  und  $CH_5^+$  eingegangen. Außerdem wird auf die Bedeutung der Aktivierung kleiner Moleküle wie  $N_2$ ,  $O_2$  usw. hingewiesen. Das kurze Kapitel 2 gibt einen historischen Überblick über die Koordinationschemie von Diwasserstoff. Es zeigt, dass die erste Bekanntgabe des Nachweises eines intakten  $H_2$ -Moleküls in der Koordinationssphäre eines Wolframkomplexes

auf erhebliche Skepsis traf. Dieses Kapitel vermittelt neben der Aufregung, die mit wissenschaftlichen Entdeckungen verbunden ist, auch die Schwierigkeiten, die beim Veröffentlichen Paradigmen-verschiebender Ideen auftreten, und die geringe Akzeptanz der wissenschaftlichen Gemeinde gegenüber solchen Ideen. In der Tat vergingen seit der ersten Beobachtung der  $H_2$ -Koordination und der Veröffentlichung der Arbeit 4 Jahre! In diesem Anfangsstadium entwickelten sich die Theorie und die Praxis zu den Diwasserstoffkomplexen parallel. Aber der Erfolg und die Anerkennung, die dieser Forschungsbereich heutzutage erfährt, wären nicht zustande gekommen ohne das intensive Zusammenwirken beider Faktoren. Mithilfe moderner Rechenverfahren wie der MP2-Näherung und der Dichtefunktionaltheorie können nicht nur experimentelle Ergebnisse erklärt und vorhergesagt werden, sondern auch nichtklassische Bindungen identifiziert und die genauen Positionen der H-Atome festgelegt werden.

In den Kapiteln 3–9, die den Hauptteil des Buchs ausmachen, werden Synthesen, die dynamischen Eigenschaften und die Reaktivität von Diwasserstoffkomplexen sowie die Theorie und Nachweismethoden der an Metalle koordinierten  $\sigma$ -Bindungen behandelt. Die Koordination einer  $\sigma$ -Bindung an ein Metallzentrum wird durch ein Dewar-Chatt-Duncanson-Modell beschrieben. Die essentielle Bedeutung der Rückbindung, d. h. der Übertragung von Elektronendichte vom Metall zum Liganden, und die Schlüsselrolle des zur X-H-Bindung (X = H, Si usw.) *trans*-ständigen Liganden wird immer wieder betont. Nicht nur die einfache (falls dieser Ausdruck überhaupt gebraucht werden darf)  $\eta^2$ - $H_2$ -Koordination an ein Metall, sondern auch die heterolytische Spaltung der H-H-Bindung und Metathesereaktionen in Diwasserstoffkomplexen sind von Interesse. Diese Prozesse basieren auf der so genannten *cis*-Wechselwirkung, einer intramolekularen Wechselwirkung zwischen einem  $H_2$ -bzw. Silan-Liganden und einem benachbarten Liganden. In den meisten Fällen sind die resultierenden Spezies Übergangsverbindungen, aber zuweilen bestimmt die *cis*-Wechselwirkung die molekulare Geometrie. Dieser Anziehungs-

effekt spielt auch beim intramolekularen Wasserstoffaustausch in Übergangsmetallpolyhydriden eine wichtige Rolle.

Die Methoden zum Nachweis der  $H_2$ -Koordination werden detailliert beschrieben, Vor- und Nachteile der Techniken werden erörtert. Komplikationen ergeben sich in diesem Zusammenhang aus den unterschiedlichen Bindungslängen, die von 0.82 Å in nicht verzerrten Diwasserstoffkomplexen bis 1.6 Å in klassischen Dihydriden reichen. Außerdem sind die Potentialenergieflächen der H...H-Wechselwirkungen in einigen Fällen bemerkenswert flach, und sogar einfache Bewegungen können die Ergebnisse signifikant beeinflussen. Die Folgen der intramolekularen Dynamik zeigen sich auch in dem interessanten Phänomen der quantenmechanischen Austauschkopplungen (QECs), das intensiv erörtert und untersucht wurde. Der Ursprung dieses Effekts ist heute einigermaßen bekannt. Darüber ist in Kapitel 6 nachzulesen, in dem auch andere intramolekulare dynamische Eigenschaften von Hydrido- und Diwasserstoffkomplexen vorgestellt werden.

Ein weiteres, erst kürzlich entdecktes Phänomen, die Diwasserstoffbrückenbindung wird leider nicht in einem separaten Kapitel, sondern an verschiedenen Stellen in den Kapiteln 4, 6, 7 und 9 behandelt. Dies kommt einem Einsteiger in das Gebiet der nichtklassischen Komplexe zwar nicht entgegen, ist aber teilweise verständlich, da die Diwasserstoffbrückenbindung keine bestimmte Art der  $\sigma$ -Komplexierung ist. Sie bezeichnet vielmehr die Wechselwirkung zwischen einem Hydridoliganden und einem Protonendonator, die man als ersten Schritt zur Bildung eines Diwasserstoffliganden auffassen kann. Die Bildung einer Diwasserstoffbrücke ist die erste Stufe in der Reaktion eines Übergangsmetallhydrids mit einem Proton, die entweder zu einem Dihydrido- oder Diwasserstoffkomplex führt. Der Einfluss von Diwasserstoffbrücken auf die QECs und die intramolekulare heterolytische Spaltung von  $H_2$  wird ebenfalls diskutiert.

Das kurze, aber eindrucksvolle Kapitel 10 ist der biometallorganischen Chemie gewidmet. Dass dieser Bereich in einem Buch über nichtklassische Verbindungen auftaucht, ist auf den ersten Blick überraschend. Doch auch für For-

scher in der anorganischen und metallorganischen Chemie wird es interessant sein, zu erfahren, wie die Natur hoch entwickelte und extrem effektive Systeme für die Aktivierung von Distickstoff, Diwasserstoff und Methan hervor gebracht hat. Studien mit Modellverbindungen weisen darauf hin, dass diese Aktivierungen über die Koordination von H-H- und C-H-Bindungen an Metallzentren ablaufen.

Die übrigen Kapitel des Buchs beschäftigen sich mit der Koordination von E-H- (z.B. E = B, C, Si, Ge, Sn) und verwandten X-Y-Bindungen. Obwohl viele, seit langem bekannte und gut untersuchte  $\sigma$ -Komplexe Silankomplexe sind, ist das ihnen gewidmete Kapitel relativ kurz. Dies hängt vermutlich damit zusammen, dass erst vor kurzem ein umfassender Übersichtsartikel über diese Verbindungen von Corey und Brad dock-Wilking erschienen ist. Die Koordination und Aktivierung von C-H-Bindungen steht im Mittelpunkt des 12. Kapitels. Obwohl bisher keine Spezies mit reiner Koordination einer C-H- $\sigma$ -Bindung an ein Metallzentrum isoliert wurde, weisen spektroskopische und theoretische Untersuchungen auf das Auftreten solcher Komplexe in oxidativen Additionen von Alkanen hin. Komplexe mit agostischen C-H-Bindungen, die ersten Beispiele nichtklassischer Koordination, werden hier ebenfalls vorgestellt. Die agostische Bindung wird im gesamten Buch als  $3c2e$ -Koordination von C-H-Bindungen an ein Metallzentrum beschrieben, die durch Rückbindung verstärkt wird. Bedauerlicherweise werden neuere Arbeiten von Scherer und McGrady et al. nicht erwähnt, in denen festgestellt wurde, dass zumindest in einigen Alkylkomplexen mit  $\beta$ -agostischer Bindung der Bindungsbeitrag der  $\beta$ -C $\cdots$ M-Wechselwirkungen ausgeprägter ist als der der -C-H $\cdots$ M-Wechselwirkungen. Ebenso fehlen Hinweise auf frühere theoretische Studien von Eisenstein, der zeigte, dass agostische  $\alpha$ -C $\cdots$ M-Wechselwirkungen hauptsächlich durch die elektronische Umorganisation in der M-C- $\sigma$ -Bindung verursacht werden. Diese Auslassungen sind eigentlich der einzige Kritikpunkt an dem Buch.

Im letzten Kapitel 13 werden zunächst Metallborhydride, eine wichtige, wohl bekannte Verbindungsklasse mit  $3c2e$ -Bindungen, kurz abgehandelt. Anschlie-

Bend wird auf aktuelle Forschungsergebnisse, vor allem auf die Koordination von B-H-Bindungen ohne weitere Beteiligung anderer Wechselwirkungen oder irgendwelcher Chelateffekte näher eingegangen. Solche reinen Koordinationen von B-H-Bindungen treten in Komplexen von Boranaddukten wie  $H_3B \cdot PMe_3$  (isoelektronisch zu Alkanen) und in Boran- $\sigma$ -Komplexen wie Hartwigs  $Cp_2Ti(\eta^2-HBR_2)L$  ( $L = HBR_2$ ,  $PMe_3$ ,  $HSiPh_3$ ) auf. Letztere sind für katalytische Hydroborierungen von großer Bedeutung.

Das weite Feld der nichtklassischen Komplexe wird in dem Buch erstaunlicherweise sehr umfassend, jedoch nicht erschöpfend abgehandelt. Offensichtlich hat sich der Autor nicht zum Ziel gesetzt, alle bekannten nichtklassischen Komplexe zu beschreiben, denn dies wurde bereits in den speziellen Übersichtsartikeln, auf die in diesem Buch hingewiesen wird, weitestgehend getan. Kubas vermittelt vielmehr die Konzepte und Prinzipien, die der  $\sigma$ -Bindungs-Koordination und -Aktivierung zugrunde liegen und veranschaulicht und untermauert seine Ausführungen anhand der reichlich vorhandenen Literatur. Er behandelt zwar sehr spezielle Themen, deren Verständnis ein gewisses Hintergrundwissen voraussetzt, aber sie werden bemerkenswert klar und anschaulich dargestellt. Es ist ihm hervorragend gelungen, den Stoff sowohl sorgfältig und detailliert als auch leicht verständlich zu erläutern, sodass auch ein Nichtspezialist auf diesem Gebiet den Ausführungen gut folgen kann. Dieses Werk wird nicht nur Studierenden in Spezialvorlesungen der metallorganischen und anorganischen Chemie, sondern auch (Post-)Doktoranden und auf diesem Gebiet tätigen Forschern sehr nützlich sein.

Fazit: Diese Monographie wurde schon lange erwartet. Das großartige Werk ist sehr gut aufgebaut und bereitet beim Lesen große Freude. Es muss jedem Forscher in der Industrie und an der Hochschule, der sich mit anorganischer oder metallorganischer Chemie oder Katalyse beschäftigt, empfohlen werden und sollte in jeder guten chemischen Bibliothek zu finden sein.

Georgii Nikonov

Chemisches Institut der Universität Moskau, Moskau (Russland)

**The Origins of Creativity.** Herausgegeben von Karl H. Pfenninger und Valerie R. Shubik. Oxford University Press, Oxford 2001. 268 S., geb. 20.00 £.—ISBN 0-19-850715-1

Was ist Kreativität, woher kommt sie und wie kann sie gefördert werden? Dies sind wichtige, schwer zu beantwortende Fragen, die viel diskutiert werden, auch in dieser Vortragssammlung, deren Beiträge von einem der Herausgeber und zwölf weiteren Autoren stammen. Zudem enthält das Buch eine Einführung und ein von den Herausgebern verfasstes zusammenfassendes Kapitel.

Das Buch ist in vier Abschnitte gegliedert: Abschnitt 1, „Eureka! Discovery versus creation“, mit Beiträgen des Molekularbiologen Thomas Cech, des Glaskünstlers Dale Chihuly und des Philosophen und Biologen Gunther Stent; Abschnitt 2, „Body, brain, and mind: emotion and reason“, mit Aufsätzen des Arztes David Rogers, des Neurobiologen Antonio Damasio, des Komponisten Bruce Adolphe und des Zellbiologen Karl Pfenninger; Abschnitt 3, „The adaptive mind: deprivation versus rich stimulation“, mit Beiträgen der Kinderpsychologin Janina Galler, des Neuropsychologen Howard Gardner und des Zellbiologen George Palade; und Abschnitt 4, „Patterns of perception“, mit Beiträgen der Malerin Francoise Gilot, des Neuropsychologen Charles Stevens und des Mathematikers Benoit Mandelbrot.

Ob das Buch sein Ziel, die verschiedenen Meinungen, Eindrücke und Erfahrungen in zentralen Aussagen zusammenzufassen, erreicht, ist sogar in Betracht dieser illustren Liste kompetenter Personen entscheidend von der Fähigkeit der Herausgeber abhängig, die Diskussion zu leiten und die Punkte herauszustellen, in denen sich die Meinungen überschneiden oder bestätigen. Pfenninger und Shubik strengen sich diesbezüglich zwar sehr an, sind aber nicht immer erfolgreich. Ich persönlich hätte mir beispielsweise eine intensivere und detailliertere Diskussion der offensichtlichen Dissonanz in der Betrachtung von Realismus und Abstraktion in der Malerei gewünscht, die in den Aussagen von Gilot (S. 165 ff.) und Palade (S. 151) zu erkennen ist. Gilot findet, dass „the symbol doesn't