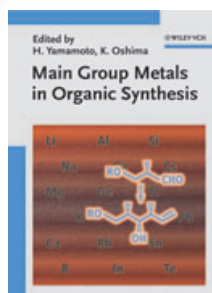




Main Group Metals in Organic Synthesis



2 Bände. Herausgegeben von Hisashi Yamamoto und Koichiro Oshima. Wiley-VCH, Weinheim 2004. 885 S., geb., 389.00 €. — ISBN 3-527-30508-4

Vor beinahe zehn Jahren, auf einer Tagung von Synthese- und Strukturchemikern, die jüngste Fortschritte in der Chemie der frühen Hauptgruppenmetalle diskutierten, hielt einer der Hauptredner einen denkwürdigen Vortrag, in dem er die Organosynthetiker unter den Hörern mit Nachdruck aufforderte, sich mehr um die dirigierende und aktivierende Rolle metallischer Gegenionen in organischen Reaktionen zu kümmern. Anstatt das Metallion zu ignorieren und sich nur auf das Nucleophil zu konzentrieren oder alle Metallverbindungen als monomere Einheiten zu betrachten und dabei die Bedeutung der Koordination, Aggregation und räumlichen Struktur der Reaktanten und Intermediate außer Acht zu lassen, sei, so der Vortragende, ein ganzheitlicher Ansatz zu suchen. Die meisten der Zuhörer verstanden, dass der Redner nur das Mittel der rhetorischen Übertreibung nutzte, um auf einen wichtigen Punkt hinzuweisen, dennoch kam es im Anschluss zu einer lebhaften, in Teilen sogar erbittert geführten Debatte. Der Standpunkt aber war klar gemacht: Die Metalle, ihre physikalischen Eigenschaften und der Einfluss der Struktur ihrer Komplexe auf die Reaktivität und Selektivität

sind wichtig. Hinter dieser Tatsache verbergen sich unzählige Überraschungen, und die Herausgabe des vorliegenden zweibändigen Werkes zur Rolle der Hauptgruppenmetalle in der organischen Synthese scheint somit angemessen.

In 15 Kapiteln beschäftigen sich insgesamt 19 Autoren, allesamt Experten auf ihrem Gebiet, mit der Rolle von Hauptgruppenmetallen in einigen der wichtigsten neueren, aber auch in bewährten Reaktionen der organischen Synthese. Der Schwerpunkt liegt erkennbar auf den Entwicklungen der letzten 15 Jahre. Eindrucksvoll wird aufgezeigt, wie Metalle und ihre Verbindungen auf vielfältige Weise in den Verlauf organischer Reaktionen eingreifen, wie z.B. ein Wechsel zum nächsten Metall in einer Gruppe oder Periode überraschende, manchmal drastische Veränderungen der Selektivität nach sich zieht (siehe etwa zum Einfluss von Barium bei Allylierungen in Kapitel 5).

Die Kapitel sind an sich recht uneinheitlich, gemeinsame Schwerpunkte sind grundlegende Anwendungen von Metallen in der Oxidationsstufe 0, von Metallsalzen als Lewis-Säuren und von metallorganischen Verbindungen. Besondere Beachtung finden natürlich moderne asymmetrische Synthesen, aber auch aktuelle Entwicklungen bei bewährten Methoden der C-C- und C-Heteroatom-Kupplung werden angemessen behandelt, wie der Blick ins Inhaltsverzeichnis verrät.

Die Kapitel sind mit prägnanten und informativen Untertiteln ausgestattet, die ein einfaches Navigieren durch den Text ermöglichen. Zwar wird punktuell aufgezeigt, was ein bestimmtes Metall in seinem Reaktionsverhalten einzigartig macht und worin es sich von seinen Nachbarn im Periodensystem unterscheidet, leider aber geschieht dies nicht in systematischer Weise – einer der eher frustrierenden Aspekte dieses Buchs. Sämtliche Kapitel sind ausreichend mit Literaturverweisen versehen und gut gegliedert. Nach Verweisen auf neuere Übersichtsartikel zum Thema wird der Leser jeweils zu den Herstellungsmethoden und schließlich zu einer Vielzahl von Anwendungen gelenkt.

Die Abbildungen sind übersichtlich, wenn auch in Schwarzweiß gehalten, und Details zu speziellen Reaktionstypen

sind in sinnvoll eingesetzten Tabellen zusammengefasst. Viele der behandelten Reaktionen lassen sich breiteren Reaktionsklassen zuordnen und passen sich gut in die jeweiligen Unterkapitel ein, es scheint aber keinen Versuch gegeben zu haben, Querverweise anzulegen – unerfreulich für Leser, die sich über das Verhalten von Metallverbindungen in unterschiedlichen Reaktionen informieren möchten. Dennoch kann dieses Buch eine äußerst wertvolle Informationsquelle für Chemiker sein, die außer den hoch reaktiven Metallen wie Lithium, Magnesium, Aluminium und Zink weitere Metallreagentien kennenlernen wollen, die womöglich wirksamer, einfacher zu handhaben und umweltverträglicher sind. Der stark zunehmende Gebrauch von metallischem Indium und seinen Salzen als Lewis-Säuren (Kapitel 8) ist ein eindrucksvolles Beispiel hierfür. Im gleichen Sinne sind auch die Beschreibungen der katalytischen Aktivität und polymerunterstützter Anwendungen zahlreicher Metallverbindungen zu sehen.

Der erste Band behandelt die Metalle der Gruppen 1, 2 und 13, der zweite die der Gruppen 14–16. Nicht berücksichtigt sind die radioaktiven Elemente und, etwas überraschend, Natrium, Kalium, Strontium und Arsen. Wenig überraschend hingegen ist, dass die Beiträge über Magnesium, Aluminium, Silicium und Zinn die umfangreichsten sind, denn die Verbindungen dieser Metalle zählen zu den am häufigsten verwendeten Reagentien in organischen Synthesen. Speziell in diesen Kapiteln erkennt man die Schwerpunktsetzung des Buches bezüglich der Reagentienherstellung, der Reaktionsvielfalt und der Rolle der Strukturchemie zur Vorhersage möglicher Reaktionsverläufe und Zwischenstufen. Besonders bemerkenswert in dieser Hinsicht ist das Kapitel über Aluminium, das sehr detailliert auf die Entwicklung und die Struktur-Aktivitäts-Beziehungen sterisch anspruchsvoller Aluminiumverbindungen eingeht.

Überraschen wird manchen Leser das relativ knapp gehaltene Kapitel über Lithium, das zunächst einige präparative und physikalische Aspekte behandelt, um sich danach ausschließlich jüngsten Entwicklungen beim Einsatz von Organolithiumverbindungen in der

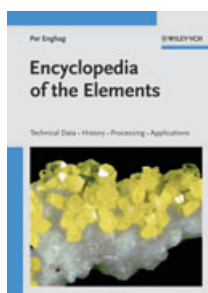
stereoselektiven Synthese sowie Versuchen zur Erzeugung homochiraler Lithiumreagentien zu widmen. Im Kapitel über Magnesium, das mit zu den ausführlichsten gehört, werden Synthesen, Strukturen und Anwendungen sowohl bewährter als auch neuer Grignard-Reagentien vorgestellt, einschließlich optisch aktiver Derivate. Es werden nützliche Vergleiche mit anderen Metallen angestellt, insbesondere mit Lithium, und Anwendungen von Grignard-Verbindungen in Radikalreaktionen aufgezeigt. Verhältnismäßig einheitlich präsentieren sich die Kapitel zum Silicium, Germanium, Zinn und Blei, deren Einsatz in Alkylierungen oder etwa bei der Bildung und bei Reaktionen von Enolaten ausführlich beschrieben werden. Die Beiträge über Antimon und Bismut sind naturgemäß knapp gehalten, vermitteln aber einen guten Eindruck vom großen Anwendungspotenzial des relativ ungiftigen Schwermetalls Bismut in der organischen Chemie.

Main Group Metals in Organic Synthesis bietet, jeweils vom Standpunkt des Metalls betrachtet, einen gut sortierten Überblick über das breit gefächerte Gebiet der metallvermittelten organischen Synthese. So angelegt ist es vorzüglich geeignet, dem Leser die umfangreiche und vielfältige Chemie der metallorganischen Synthese nahezubringen und damit auch eine Grundlage für neue und interessante Entwicklungen zu schaffen.

Phil Andrews
School of Chemistry
Monash University, Melbourne
(Australien)

DOI: 10.1002/ange.200485201

Encyclopedia of the Elements



Technical Data, History, Processing, Applications.
Von Per Enghag.
Wiley-VCH, Weinheim 2004. 1243 S., geb., 259.00 €. — ISBN 3-527-30666-8

Wenn Sie schnell etwas über Elemente wissen wollen, wo schauen Sie nach? In den Lehrbüchern der Anorganischen Chemie oder, wenn Sie gründlich sein wollen, im Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie? Dieses ist zwar eine Schatztruhe, besteht aber aus vielen, vielen Bänden, von denen auch manche noch nicht auf den neuesten Stand gebracht sind. Die Frage ist nun gelöst in Form der hier vorliegenden *Encyclopedia of the Elements*, verfasst von dem schwedischen Materialwissenschaftler Per Enghag. Das Buch bietet mehr als eine Beschreibung der chemischen Elemente – es ist zugleich auch ein Kompendium der Materialgeschichte, der Handwerks- und Industriegeschichte, vielleicht umfassend der Kulturgeschichte der Menschheit. Es ist die Erwartung des Autors, dass sowohl im Beruf stehende Chemiker, Physiker, Mineralogen und Metallurgen wie auch Studenten verschiedener Disziplinen sich für die Geschichte der Elemente, für ihre Eigenschaften und ihre Anwendungen mit Eifer interessieren. Dieses Buch will eine Brücke schlagen zwischen Naturwissenschaft und Technik auf der einen Seite und der Kultur und ihrer Geschichte auf der anderen. Von daher wird verständlich, warum der Autor sehr breit die genauen Umstände der Entdeckung eines Elements beschreibt und sich oft auch ausführlich der Biographie des Entdeckers widmet – so geschehen z. B. bei Marie Skłodowska-Curie.

Zur Einstimmung beginnt das Buch mit 76 farbigen Abbildungen von Mineralien und reinen chemischen Elementen. Dann folgt mit Kapitel 1 eine etwas epische Einführung über die Motive des Autors, dieses Buch zu schreiben, wie es aufgebaut ist und wie

man es lesen und handhaben soll. Es werden die „Fact Tables“ eingeführt, mit denen später die den einzelnen Elementen gewidmeten Kapitel beginnen. In diesen jeweils sechs Tabellen sind die Daten des Elements entsprechend dem periodischen System, seine Elektronenkonfiguration, Kristallstruktur usw. aufgeführt, dazu Angaben zu Entdeckung und Vorkommen, zur chemischen Charakterisierung, zu physikalischen und thermodynamischen Eigenschaften und schließlich zu nuklearen Eigenschaften sowie NMR- und Röntgendaten. Die Tabellen sind übersichtlich geordnet und beschränken sich auf das Wesentliche. Das macht sie im Kontext des Buches informativ und lesbar.

Kapitel 2, „About Matter“, zeichnet nach meinem Eindruck sehr umfassend die Entstehung der Technik und der naturwissenschaftlichen Forschung von prähistorischen Anfängen bis in die Gegenwart nach („Wissen begann mit Handwerk“). Dass Menschen im Bemühen um bessere Lebensbedingungen immer nach nutzbaren Materialien gesucht haben, führte sie nach Auffassung des Autors letztlich zu der ureigenen Frage in der Chemie, woraus jene Materie beschaffen sei. Dann macht der Autor einen Sprung zu den griechischen Philosophen des fünften und vierten vorchristlichen Jahrhunderts, zu Empedokles mit den vier Grundstoffen Erde, Wasser, Luft und Feuer, zu Leukippos und Demokritos mit dem Atombegriff und schließlich zu Aristoteles. Alles ist sehr anschaulich beschrieben, und über jede Person weiß der Autor eine Geschichte zu erzählen. Es folgt ein breiter Absatz über Alchemie und Mittelalter, den neuen Wind im 17. Jahrhundert, Phlogiston usw. Alles ist mit sehr viel Liebe zum Detail geschildert und doch angenehm zu lesen. Überraschend, aber doch logisch erscheinend schließt das Kapitel mit einer Beschreibung modernster elektronenmikroskopischer Methoden zur Untersuchung von Materie. Danach folgt ein kleiner Absatz, in dem der Autor meines Erachtens augenzwinkernd als neuste Errungenschaft die Nanotechnologie zur „Alchemie des neuen Milleniums“, zu einem „neuen Handwerk auf atomarer Skala“ erklärt.

Kapitel 3 behandelt Ursprung, Vorkommen, Entdeckung und Namen der