

über das fünfte Kapitel (Pirug und Bonzel) hinaus; der kritische Leser wird sich fragen, ob man in diesem Buch nicht auf den enger gefaßten Beitrag hätte verzichten oder ihn in einen besseren Bezug hätte stellen können. Nach einer kurzen Einführung wichtiger physikalischer Konzepte für die Behandlung der Phasengrenze werden einige gängige Vorurteile zur Übertragbarkeit der Ergebnisse vom UHV in die Elektrochemie kritisch überprüft und zurückgewiesen. Wenn auch eine komplette Modellierung der Doppelschicht im UHV ein Traum bleibt – die zahlreichen Befunde aus Untersuchungen im UHV haben sich als große Hilfe bei der Interpretation spektroelektrochemischer Resultate erwiesen. Die wachsende Bedeutung spektroskopischer Methoden in der Elektrochemie wird der Modellierung der Doppelschicht im UHV auch in Zukunft eine wichtige Rolle sichern.

Die graphische Aufbereitung von Text und Abbildungen befriedigt höchste Ansprüche. Allen Beiträgen folgen Literaturzitate in unterschiedlichem Umfang. Auch neue, kurz vor Redaktionsschluß erschienene Arbeiten sind enthalten, während Hinweise auf unveröffentlichte Arbeiten erfreulich selten sind. Dies erleichtert dem interessierten Leser die weitere Arbeit. Das kurze Register des Buches erleichtert den Zugang zu den Einzelbeiträgen. Das Buch ist für den von den Herausgebern ins Auge gefaßten Leserkreis – fortgeschrittene Studenten und Wissenschaftler mit einem Interesse für die Chemie und Physik von Phasen mit elektrischen Feldern – von großem Wert. Sein bei der sorgfältigen Herstellung und der kleinen Auflage verständlich hoher Preis macht es allerdings mehr zu einer notwendigen Ergänzung der Institutsbibliothek als des persönlichen Bücherschranks.

Rudolf Holze
Fachbereich Chemie
der Technischen Universität
Chemnitz-Zwickau

Reactivity in Molecular Crystals. Herausgegeben von Y. Ohashi. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York/Kodansha, Tokio, 1993. 348 S., geb. 198.00 DM/130.00 \$. – ISBN 3-527-29098-2/1-56081-857-3/4-06-206228-3

Das obengenannte Buch berichtet über Ergebnisse eines von 1988–1990 vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur geförderten Vorrangprojekts, an dem 34 Forscher aus Physik, Theoretischer Chemie, Kristallographie

und Organischer Chemie teilnahmen. Im weiten, fruchtbaren Gebiet chemisch-physikalischer Grundlagenforschung wurde Beachtliches geleistet und von 38 japanischen Autoren, deren Namen im Inhaltsverzeichnis stehen, zu einem Gemeinschaftswerk verdichtet. Dadurch erhält der Leser einen Überblick über den hohen Stand der organischen Festkörperchemie in Japan. Andererseits wird auch deutlich, welche Zweige dort noch nicht Fuß gefaßt hatten wie etwa Lochbrennen, Rastertunnelmikroskopie, Kraftmikroskopie, Röntgenkleinwinkelstreuung und Gas-Festkörper-Reaktionen. Die Gliederung in sechs Kapitel erleichtert das Zurechtfinden trotz knappem Index, in dem leider nur wenige der Akronyme erklärt sind. Die häufigen Druckfehler sind auffällig, aber nicht sinnentstellend.

Kapitel 1 gibt eine nützliche Übersicht zur Energieberechnung von Kristallen. Auch ein neues moleküldynamisches Verfahren zur Vorhersage von Kristallpakungen wird vorgestellt und an Benzol getestet. Kapitel 2 bringt beachtliche Neuentwicklungen zur zeitaufauflösenden schnellen Röntgenanalyse. Hochauflösende Elektronenspektroskopie an zerstörungsarmen Systemen ermöglicht molekulare Auflösung und das Studium der Zerstörung durch den Elektronenbeschuß. Penning-Ionisations-Elektronenspektroskopie analysiert organische Filme auf Graphit, zeitaufauflösende IR-Spektroskopie CO-Adsorbate, Festkörper-NMR-Spektroskopie Gastmolekülorientierungen in Einschlußverbindungen. Die polarisierte Röntgenabsorptionsfeinstruktur dient der Analyse lokaler asymmetrischer Strukturen, Lumineszenz dem Nachweis von Energieübertragungen. „Crystalline-State Reaction“ (Kap. 3) meint sehr seltene chemische Reaktionen, bei denen die Kristalle in gering veränderter Form erhalten bleiben. Racemisierungen von Cobaloximen und reversible Intercalationen in Cholsäurekristalle werden ausführlich röntgenographisch beschrieben. Bei der Photolyse kristalliner Diazoalkane und Arylazide sind die Kriterien wohl nur für sehr geringe Umsätze erfüllt. Carbene und Nitrene werden bei tiefer Temperatur im Hinblick auf denkbare organische Ferromagnete erzeugt. Es gibt aber längst Polycarbene und Polynitrene.

Sehr wertvoll ist die Zusammenstellung von Festkörper-Festkörper-Reaktionen in Kapitel 4, die seit 1987 untersucht werden. Dabei reagieren in Kontakt gebrachte Pulver direkt miteinander – ohne Lösungsmittel und (meist) ohne Schmelzen. Dies gelingt bei Pinacol-, Benzilsäure- und Propargylalkohol-Umlagerungen, Baeyer-Villiger-Oxidationen, Natriumborhydrid-

Reduktionen, Grignard- und Wittig-Reaktionen, oxidativen Kupplungen, Dehydratisierungen, Veretherungen und (auch enantioselektiven) Wirt-Gast-Komplexierungen. Nebenbei erläutert dieses Kapitel auch einige Kristallreaktionen mit Flüssigkeiten und Gasen außerhalb des Themas. Immer werden jedoch Lösungsmittel vermieden.

Der Titel „Stereoselective Solid-State Photoreaction“ von Kapitel 5 ist verwirrend, weil Stereoselektivität allgemein als Charakteristikum unzähliger Kristallreaktionen erkannt ist. Dazu gehören die Vierzentrentyp-Polymerisationen von Di-styrylverbindungen, die noch einmal neu zusammengestellt sind. Clathratkristalle chiraler Wirte ermöglichen enantioselektive Synthesen. Auffällig sind Dimerisierungen trotz 7–10 Å voneinander entfernten Zentren. Bei Ylidbildungen aus photochromen Heterocyclen vom Dihydropyridintyp stellt sich die Frage nach der Stereoselektivität nicht, und auch Photoracemisierungen sind alles andere als stereoselektive Reaktionen.

Das letzte Kapitel ist noch einmal der Beziehung zwischen Kristallstruktur und Reaktivität gewidmet. Mit rein statischen Kristallbetrachtungen wird die Polymerisationseffizienz von Diethynylbenzolen gedeutet. Tunnelreaktionen von H/D-Atomen mit festem HD (4.2 K und 1.9 K) oder (offenbar) glasigen Alkenen (77 K) zeigen besonders große Isotopeneffekte und Radikalbildungsselektivitäten. Bimolekulare Langmuir-Blodgett-Filme sind andernorts ausführlicher beschrieben. Die Kristallstrukturen komplizierter Schwefelheterocyclen und die absoluten Konfigurationen chiraler Sulfoxide sind Ausgangspunkte neuer Materialforschung. Doppelt makrocyclische Einschlußkomplexe (Cyclodextrin/Kronenether/Metall-Ion oder Cyclodextrin/Ferrocen) erweitern die Möglichkeiten molekularer Erkennung mit interessanten Kristallstrukturen.

Nicht alle Ergebnisse des Projekts waren sofort praktisch nutzbar, aber vieles wird in Kürze praktischen Nutzen bekommen. Das Buch zeigt eindringlich, auf welchen Gebieten die japanische Festkörperforschung der amerikanischen und europäischen voraus ist und daß sie insbesondere der deutschen (auf den dort noch führenden Teilgebieten) bald den Rang ablaufen wird, wenn die Wissenschaftsministerien/Landesparlamente nicht bald wieder in allen Bundesländern die gesetzlichen Hemmnisse der gezielten Förderung engagierter Spitzenforschung an Universitäten beseitigen. Anfang 1994 kommt das Buch zwei Jahre zu spät. Es ist schon jetzt in mancher Hinsicht veraltet. Trotzdem werden es Materialwissenschaftler ungeachtet des ho-

hen Preises, als Referenzquelle kaufen. Syntheschemiker, Stereochemiker und Kristallographen werden es in den nächsten Jahren in ihren Bibliotheken nachfragen und neben neueren Quellen nutzen.

Gerd Kaupp

FB 9 – Organische Chemie I
der Universität Oldenburg

Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Band E 15, Teile 1–3. En-X- und In-X-Verbindungen. 4. Auflage, Erweiterungs- und Folgebände. Herausgegeben von H. Kropf und E. Schaumann. Thieme, Stuttgart, 1993. Teil 1: S. 1–1200, Teil 2: S. 1201–2530, Teil 3: S. 2531–3946, geb. 6600.00 DM, Subskriptionspreis 5940.00 DM. – ISBN 3-13-218504-3/3-13-797504-2/3-13-797604-9

Die über hundert Bände des „Houben-Weyl“ nehmen unbestritten eine Spitzenstellung in der chemischen Sekundärliteratur ein. Dieser hohe Standard beruht auf einer einzigartigen Kombination aus Vollständigkeit (für praktisch alle bekannten Verbindungsklassen und Reaktionstypen existiert ein Houben-Weyl-Band), Zuverlässigkeit (Fehler sind eine Seltenheit) und Einheitlichkeit (alle Bände sind nach demselben Prinzip gegliedert). Um es vorwegzunehmen: Auch die hier besprochenen Ergänzungsbände über En-X- und In-X-Verbindungen werden den durch die früheren Bände geweckten hohen Erwartungen voll gerecht.

In dem von 26 Autoren bearbeiteten, in drei Teile untergliederten Ergänzungsband E 15 wird die ganze Breite der durch Mono- und Mehrfachsubstitution von Sauerstoff- und Stickstoff-Resten aktivierten Mehrfachbindungssysteme behandelt. Den Anfang macht H. Frauenrath mit einem umfangreichen Kapitel über Enolderivate (Enolester, -acetale, -ether), dem Kapitel über Alkenylhydroxylamine (K. Bott), Borenolether (A. Pelter), Silyl-

enolether (S. Pawlenko) und Metallderivate von Enolen (G. Klar, R. Kramolowski) folgen. Die zweite Hälfte des ersten Teilbandes ist N-monosubstituierten Alkenen gewidmet; dabei wird unter anderem ausführlich auf Enamine (P. Rademacher), Enhydrazine (A. J. Bittner, P. Rademacher), Enazide (K. Banert), Nitrosoalkene (K. Bott), Azoalkene (J. G. Schantl) und Nitroalkene (E. Haslinger) eingegangen.

Der Schwerpunkt des zweiten Teilbandes liegt auf 1,1- und 1,2-disubstituierten Alkenen mit Sauerstoff- und/oder Stickstoffsubstituenten: Derivate von 1,2-Endiolen und 2-Aminoenolen (H. Kropf, F. Wöhrle), Oxocarbene und Semioxocarbene (H. Frauenrath) werden ebenso behandelt wie Ketenacetale und ihre Derivate (C. G. Bakker, J. W. Scheeren, H.-G. Heine, W. Kantlehner et al.). Umfangreiche Beiträge über Ketene (E. Schaumann, S. Scheiblich), Ketenimine (H. Perst) und Heteroketenacetale (H.-G. Heine, W. W. Mergen, W. Kantlehner) bilden das Ende des zweiten und den Anfang des dritten Teilbandes. Es folgen Kapitel über Mono- und Diheteroketene (E. Schaumann, S. Scheiblich), tetraheterosubstituierte Alkene (H.-G. Heine) sowie heterosubstituierte Allene und Butatriene (R. W. Saalfrank, C.-J. Lurz, K. Banert). Den Abschluß bildet ein ausführlicher Beitrag von G. Himbert über Inolether und Inamine.

Die Gliederung der Kapitel folgt dem gewohnten Schema: Die Herstellung einer Verbindungsklasse wird ausführlich beschrieben, wobei zwischen Aufbau und Erhalt des Kohlenstoffgerüsts unterschieden wird; Umwandlungen werden dagegen nur exemplarisch erläutert. Querverweise auf andere Houben-Weyl-Bände fehlen ebensowenig wie eine zusammenfassende Bibliographie, ein in üblicher Weise geordnetes Sachregister und (besonders erfreulich) ein Autorenregister. Die Formelschemata sind vorbildlich, besonders wenn es darum geht, stereochemische Details darzustellen. Hilfreich ist die Hervorhebung des jeweils behandel-

ten Strukturelements durch Fettdruck. Druckfehler wurden vom Rezensenten auch bei angestrengter Suche kaum gefunden (Ausnahme: Si statt S auf S. 598). Auch sprachlich ist das Werk meist über jeden Zweifel erhaben; kleine Ausrutscher (z.B. S. 466: „Acidität der Enolform“) sind verzeihlich. Allerdings wurden die Begriffe Regio- und Stereoselektivität und -spezifität nicht mit der nötigen Sorgfalt verwendet (S. 176, 432, 461). Unter dem Gesichtspunkt der internationalen Akzeptanz ist es natürlich ein Nachteil, daß dieses Ergänzungswerk (wie alle bisherigen Houben-Weyl-Bände) auf Deutsch verfaßt wurde; um so mehr ist die Absicht der Herausgeber zu begrüßen, dem Beispiel des Beilstein zu folgen und die 5. Auflage des Houben-Weyl auf Englisch umzustellen.

Was bleibt zu verbessern? Ein Ärgernis aus Sicht des (zugegebenermaßen jugendlichen) Rezensenten ist die Gliederung des Werkes mit einer schwer durchschaubaren Mischung aus römischen und arabischen Zahlen sowie lateinischen und griechischen Buchstaben; da diese eine Orientierung eher erschwert als erleichtert, sollte bei zukünftigen Bänden der überfällige Schritt zu einer konsequenten Dezimalklassifikation getan werden. Schwerwiegender ist die verwendete Houben-Weyl-spezifische Nomenklatur, die mitunter gravierende Mängel aufweist. So werden α,β -ungesättigte Ketone auf der ganzen Welt als Enone bezeichnet; im Houben-Weyl heißen sie aber 3-Oxoalkene. Konsequenterweise gibt es im Sachregister keinen Eintrag für 2-Cyclohexenon. Darüber hinaus wird der Leser von einer Flut überflüssiger Bindestriche erschlagen („Chlortrimethyl-silan“). Diese Mängel können jedoch das Gesamturteil über die Ergänzungsbände E 15 nicht schmälern: Sie entsprechen in ihrer Perfektion dem hohen Houben-Weyl-Standard und dürfen in keiner ernstzunehmenden Fachbibliothek fehlen.

Norbert Krause

Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt