

Zusatz von *tert*-Aminen verringert die optische Ausbeute^[11]. Mit Aminoalkoholen wie *N*-Methylephedrin oder *N*-Methylpseudoephedrin erreicht man niedrigere optische Ausbeuten^[11].

Arbeitsvorschrift

4.1 g (10.0 mmol) 2-(4-Chlorphenyl)-3-methylbuttersäureanhydrid werden in 100 mL Toluol 16 h bei 25°C mit 1.2 g (10.0 mmol) (*R*)-(+)-2b ($[\alpha]_D^{20}$ 46.0, $c = 0.50$, Ethanol, d. h. $92.4 \pm 2\%$ Enantiomerenreinheit^[6b]) umgesetzt. Durch Extraktion mit zweimal 50 mL verd. NaOH, Fällern mit konz. HCl, Aufnehmen in Ether, Waschen, Trocknen und Abdampfen des Solvens isoliert man 1.9 g (82%) (*S*)-(+)-2-(4-Chlorphenyl)-3-methylbuttersäure vom Typ 4, $[\alpha]_D^{20} + 16.5$ ($c = 0.96$, CHCl_3), einer optischen Ausbeute (*ee*) von $38 \pm 5\%$ entsprechend^[7c]. Aus der neutral gewaschenen und mit MgSO_4 getrockneten Toluollösung isoliert man durch Einengen im Vakuum 2.9 g (96%) 2-(4-Chlorphenyl)-3-methylbuttersäure-1'-(4-pyridyl)ethylester vom Typ 3, dessen Diastereomerenverhältnis durch GC (25 m Glaskapillare SE 30, 200°C) zu 87:13 (*de* = 74%) bestimmt wurde. Das Produkt wurde durch Elementaranalyse, ¹H-NMR-Spektroskopie und GC analysiert.

Eingegangen am 17. Oktober,
ergänzt am 28. November 1983 [Z 590]

- [1] J. Jähme, C. Rüchardt, *Angew. Chem.* 93 (1981) 919; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 885.
- [2] U. Salz, C. Rüchardt, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 4017.
- [3] A. Horeau in H. B. Kagan: *Stereochemistry, Fundamentals and Methods*, Vol. 3, Thieme, Stuttgart 1977, S. 52.
- [4] 10.3 mmol 3a ($\text{Aryl} = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$; $\text{R:S:S} = 89:11$ entsprechend 78% *de*) wurden in 30 mL siedendem Dioxan/ H_2O (2:1 v/v) mit 3 g saurem Ionenaustauscher I (Merck) vollständig hydrolysiert (GC-Kontrolle). Aus der Lösung isolierte man 83% (*R*)-(+)-2-Phenylbuttersäure ($\text{R:S} = 84:16$ entsprechend 68% *ee*), vom Ionenaustauscher mit HCl 78% (*S*)-(-)-2b mit maximal 4% Verlust an optischer Reinheit.
- [5] T. H. Lowry, K. Schueller-Richardson, *Mechanismen und Theorie in der Organischen Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1980, S. 469.
- [6] a) O. Cervinka, O. Belorsky, P. Rejmanova, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 38 (1973) 1359; b) G. Gottarelli, B. Samori, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1974, 1462; c) H. McKennis, L. B. Turnbull, E. R. Bowman, C. N. Lukhard, *J. Biol. Chem.* 241 (1966) 1878; d) siehe auch H. Ziffer, K. Kawai, M. Kasai, M. Imuta, C. Froussios, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 3017.
- [7] a) D. Arlt, M. Jautelat, R. Lantzsch, *Angew. Chem.* 93 (1981) 719; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 703; b) M. Elliott, N. F. Janes, *Chem. Soc. Rev.* 7 (1978) 473; c) M. Miyakado, N. Ohno, M. Hirano, K. Fujimoto, H. Yoshioka, *Agric. Biol. Chem.* 39 (1975) 267.
- [8] I. Nakayama, N. Ohno, K.-I. Aketa, Y. Suzuki, T. Kato, H. Yoshioka, *Adv. Pesticide Sci. Part 2* 1979, 174.
- [9] O. Cervinka, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 31 (1966) 1371; H. Herlinger, H. Kleinmann, I. Ugi, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 706 (1967) 37.
- [10] H. Kuritani, S. Imajo, K. Shingu, M. Nakagawa, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1697.
- [11] H. Gärtner, unveröffentlicht.

NEUE BÜCHER

Handbuch der photometrischen Analyse organischer Verbindungen. Von B. Kakáč und Z. J. Vejdělek. Verlag Chemie, Weinheim. Band 1 (1974): VIII, 718 S., geb.; Band 2 (1974): VI, 598 S., geb.; zusammen DM 360.00; 1. Ergänzungsband (1977): XXV, 464 S., geb. DM 138.00; 2. Ergänzungsband (1983): XXXI, 506 S., geb. DM 198.00.

Zur Identifizierung und zur quantitativen Bestimmung organischer Verbindungen stehen heute zahlreiche instrumentelle molekülspektroskopische (z. B. UV-, IR-, Raman-, Fluoreszenz-Spektroskopie) und massenspektrometrische Methoden – meistens in Kombination mit DC, GC und HPLC – zur Verfügung, so daß auf Farbreaktionen basierende photometrische Methoden vielleicht als antiquiert betrachtet werden mögen. Diese Ansicht trifft keinesfalls zu. Die große Resonanz des bereits 1974 erschienenen zweibändigen Handbuchs zur photometrischen Analyse organischer Verbindungen veranlaßte deshalb die Autoren und den Verlag, ca. alle fünf Jahre einen Ergänzungsband herauszubringen. Die beiden Ergänzungsbande, die neuere Arbeiten von 1970–1975 bzw. 1975–1980 erfassen, stehen den beiden Hauptbänden (Literatur bis 1970) im Umfang kaum nach. Nach wie vor haben chemische Reaktionen von organischen Verbindungen, die zu photometrisch auswertbaren farbigen Verbindungen führen, in vielen Bereichen der analytischen Laboratoriumspraxis (z. B. Biochemie, Biologie, Medizin, Pharmazie und Lebensmittelchemie) einen hohen Stellenwert mit vermutlich sogar steigender Tendenz. Vor allem sind die in den letzten Jahren in den μL -Bereich verkleinerten Reaktionsräume (flow injection-Technik) und photometrischen Meßzellen für die HPLC leistungsstarke Detektorsysteme, die zunehmend mehr organische Stoffklassen in sehr niedrigen Konzentrationsbereichen wirtschaftlich zu bestimmen erlauben. Aus dieser Sicht bietet die mit viel Fleiß zusammengestellte systematische Übersicht von Farbreaktionen organischer Verbindungen eine wertvolle Hilfe. Prinzipien, Reaktionsmechanismen, Reaktionsbedingungen, Absorptionsmaxi-

ma, Selektivität, Vermeidung von Störreaktionen sowie relativ genaue Anleitungen zur Durchführung der Bestimmungen sind für 18 Stoffklassen sehr übersichtlich nach dem Beilstein-Prinzip klassifiziert und mit dem ausführlichen Reagentien-, Autoren- und Sachregister leicht auffindbar. Allerdings benötigt man für das Suchen einer bestimmten photometrischen Methode für eine spezielle organische Verbindung die Sachregister aller bisher erschienenen vier Bände, was jedoch bei der sorgfältigen Organisation des Gesamtwerkes keine Schwierigkeiten bereitet.

Folgende Stoffklassen werden auch in den beiden Ergänzungsbänden abgehandelt: Ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen, Hydroxyverbindungen, Thiole und strukturverwandte Verbindungen, Oxoverbindungen, Carbonsäuren und ihre Derivate, organische Sulfate und Sulfonate, Aminoverbindungen, Hydroxylaminverbindungen, Hydrazinverbindungen, Azo- und Diazoverbindungen, Nitro- und Nitrosoverbindungen, Halogenverbindungen, organische Metall- und Nichtmetallverbindungen, stickstofffreie Heterocyclen, stickstoffhaltige Heterocyclen, Saccharide und ihre Verbindungen, Aminosäuren, Peptide und Proteine sowie Steroide und strukturverwandte Verbindungen.

Das Werk ist leider nur für die Bestimmung organischer Verbindungen konzipiert, so daß Reaktionen mit Ionen von Elementen nur unter diesem Aspekt betrachtet werden. Eine Ausnahme bildet der Abschnitt „Organische Metall- und Nichtmetallverbindungen“, der für die Bestimmung vieler Organoelementverbindungen (z. B. von Hg, Sn, Pb, As), d. h. vor allem für die Umweltanalytik, äußerst wertvoll ist.

Der Wert des Werkes liegt in erster Linie in der Gründlichkeit der Literatur-Recherchen, die sich nicht nur auf übliche analytische Zeitschriften, sondern auch auf teilweise schwer zugängliche Literatur aus Nachbardisziplinen (Pharmazie, Medizin, Lebensmittelchemie u. a.) erstrecken, und in der kritischen Auswahl der besonders

wichtigen Verbindungen und Methoden, die ausführlich beschrieben werden. Bei weniger wichtigen Sachverhalten muß man für Details auf die Literatur zurückgreifen.

Das übersichtlich und klar geschriebene Handbuch, das durch die Ergänzungsbände aktuell gehalten wird, dürfte einen großen Kreis von Wissenschaftlern verschiedener Disziplinen interessieren, der sich mit der Bestimmung organischer Wirkstoffe in Synthese- und Naturprodukten in sehr verschiedenen Matrices aus recht unterschiedlichen Motivationen befassen muß. Deshalb sollte es – trotz des hohen Preises, der jedoch durch Inhalt und Aufmachung gerechtfertigt ist – in keiner analytischen Fachbibliothek fehlen.

Günther Tölg [NB 624]

Institut für Spektrochemie
und angewandte Spektroskopie, Dortmund

The Formation of the German Chemical Community (1720–1795). Von K. Hufbauer. University of California Press, Berkeley 1982. VIII, 312 S., Paperback, \$ 19.45.

Der vorliegende Band ging aus einer 1970 erschienenen Dissertation hervor, die in der Chemiegeschichte bereits Schule gemacht hat. Er handelt vom erstaunlichen Aufstieg der Chemie im deutschen Sprachraum vom bescheidenen Status einer medizinischen Hilfswissenschaft zur „Lieblingswissenschaft“ des ausgehenden aufgeklärten Jahrhunderts, ein Wandel, der sich allein mit der Fortentwicklung chemischer Kenntnisse und deren Leistungsfähigkeit in der Praxis schwerlich erklären ließe. Zu Recht sucht Hufbauer, die Ursachen sozial- und mentalitätsgeschichtlich zu begreifen. Das Resultat ist eine faszinierende Fallstudie gesellschaftlichen, institutionellen und kognitiven Wandels im naturwissenschaftlichen Gefolge der Aufklärung.

Rationalismus und Utilitarismus waren die entscheidenden Argumente für ein neues Selbstverständnis des Faches. Rhetorik und Institutionalisierungsstrategien prägten die Formung und Anerkennung der Disziplin. Der Erfolg läßt sich an der wachsenden materiellen Unterstützung, der Einrichtung neuer Professuren und dem Bau von Laboratorien ablesen. Dabei traten die medizinischen Belange allmählich gegenüber denjenigen Impulsen zurück, die die Chemie von ökonomischen und Verwaltungsinteressen empfing. Eingehend werden Berufsweg und Ausbildungsgang der im 18. Jahrhundert tätigen deutschen Chemiker analysiert. Zu einer „German Chemical Community“ hat diese aber erst der geniale Wissenschaftsjournalist L. von Crell verbunden, indem er ihnen mit dem Prototyp der naturwissenschaftlichen Fachzeitschrift das adäquate Kommunikationsforum schuf. Die Herkunft der Autoren und Abonnenten unterstreicht den nationalen Charakter des Unternehmens und die Rolle der protestantischen Territorien Mittel- und Norddeutschlands als Nährboden der chemischen Wissenschaft. Daß dem Zusammenschluß auch nationalistische Motive zugrundelagen, wurde sichtbar, als die aus Frankreich kommende Chemie Lavoisiers die in Deutschland beheimateten Traditionen von Grund auf in Frage stellte und damit das Bewußtsein einer eigenen nationalen Identität nährte, die sich freilich mehr um eine Wissenschaftsideologie denn um ein Paradigma im Kuhnschen Sinne sammelte. Auf die erste Phase nahezu einhelliger Ablehnung folgte 1790–1793 eine ebenso intensive wie von nationalistischen Klischees unbeirrte Prüfung der antiphlogistischen Theorie, die in der Umwandlung von HgO in Quecksilber und Sauerstoff ihr *experimentum crucis* besaß. Der Grad an methodischem Konsens und die Geschwindigkeit, mit der die Kontroverse ausgetragen und schließlich beigelegt wurde, zeigen, daß zu diesem Zeit-

punkt die Formierung der deutschen Chemikergemeinschaft abgeschlossen war.

Die Geschichte dieses bisher zu Unrecht vernachlässigten Kapitels ist von großem allgemeinhistorischem Interesse. Der Chemiehistoriker wird den Band zudem als wahre Fundgrube für die Geschichte seines Faches begrüßen. Was der 147seitige Anhang in den biographischen Profilen von 65 Chemikern an historischer Detailarbeit birgt, kann nur ermesen, wer selbst mit diesen Quellen gearbeitet hat. Dennoch verbleibt ein Rest von Unsicherheit, über den die Fülle der Daten zu Ausbildungs- und Berufswegen nicht hinwegtäuschen sollte. Den Kenner dieser wenig erschlossenen Materie wird dies nicht überraschen. Das gleiche gilt für die Geschichte der 59 untersuchten Institutionen, denn aus nominellen Zuordnungen von Lehrstühlen im 18. Jahrhundert läßt sich oft wenig entnehmen. Fachprofessuren und Studiengänge im heutigen Sinn existierten nicht. Als Folge einer allzu formalistischen Darstellung fehlt deshalb z. B. bei der Universität Halle unbegreiflicherweise jeder Hinweis auf G. E. Stahl, das Schulhaupt einer ganzen Generation deutscher Chemiker, bloß weil er nominell Professuren für Physiologie, Pathologie, Materia Medica, Botanik und Philosophia Naturalis innehatte. Gleichwohl dürfte das unschätzbare Material, das in den Anhängen und Anmerkungen ausgebreitet ist und bei weitem noch nicht erschöpfend genutzt wurde, den Band für künftige Arbeiten zur Chemiegeschichte des 18. Jahrhunderts unentbehrlich machen.

Drei Aspekte hätte der Rezensent gern weiter vertieft gesehen. Der erste betrifft Struktur und Eigenart der deutschen akademischen Landschaft, die das Aufblühen der Disziplin auf so breiter Basis ermöglichte, der zweite die lokalen gelehrten Gesellschaften oder Gewerbevereine und ihre Rolle bei der Verbreitung und Durchsetzung des aufgeklärt-utilitaristischen Programms der Chemie. Zum dritten hätten die Beziehungen des Faches zum Kameralismus, der deutschen Spielart des Merkantilismus, deutlicher werden sollen, denn gerade von dieser Seite war der Chemie eine Schlüsselrolle bei der Wirtschafts- und Finanzreform zugewiesen worden. Für die Theoretiker der Kameralwissenschaft gehörten chemische Kenntnisse zum Rüstzeug einer Verwaltungslaufbahn. Damit war die öffentliche Wertschätzung und Förderung des Faches gesichert.

Skeptisch beurteilt der Rezensent die Tendenz der Darstellung, die historische Vielfalt mit Pauschalbegriffen zu etikettieren. Dies beginnt beim „cultural nationalism“ und der „national community“. Welcher historischen Wirklichkeit die Chimäre einer deutschen Nation im untersuchten Zeitraum entsprechen soll, wenn geographisch Budapest wie Straßburg, Graz wie Kiel und Königsberg unter diesen Begriff gefaßt sind, ist nicht recht ersichtlich. Bei Greifswald (bis 1815 schwedisch) und Kiel (bis 1864 dänisch) fehlt der Hinweis auf die so folgenreiche Einbindung in die mineralogisch-analytische Tradition der skandinavischen Chemie. Der nachhaltige Einfluß von H. Boerhaaves „Elementa Chemiae“ bleibt ebenso unberücksichtigt wie die wachsende Zahl ins Deutsche übersetzter Werke französischer und skandinavischer Chemiker. Wären diese in die Analyse einbezogen worden, so hätte sich die Sozialstruktur der deutschen Chemikergemeinschaft wohl weniger geschlossen dargestellt als sie hier erscheint. Ähnliches ließe sich über die pauschale Scheidung in protestantische und katholische Territorien anmerken.

Die These, die Fachzeitschriften L. von Crells hätten die Chemiker zu einer nationalen, disziplinorientierten, engen Spezialistengemeinschaft zusammengefügt, verliert an Überzeugungskraft, wenn sich später zeigt, daß sich die