

Jahren wurden hier erhebliche Fortschritte im Verständnis polarer Effekte bei homolytischen Reaktionen erreicht. Dieser Reaktionstyp bildet die Grundlage eines auch präparativ interessanten Verfahrens, insbesondere zur Synthese speziell substituierter Heteroarene. In den folgenden Abschnitten berichten *J. W. Wilt* über Radikalreaktionen von Silanen (85 S.) und *W. G. Bentrude* über Phosphoranyl-Radikale (99 S.). Neben der Erzeugung der Radikale werden ihre physikalischen Charakteristika, das Isomerisierungsverhalten, Reaktionen und Synthesepotential ausführlich behandelt.

Im fünften Beitrag präsentiert *G. Szeimies* die beträchtlichen Entwicklungen in der zweiten Hälfte der siebziger Jahre auf dem Gebiet gespannter Olefine mit Brückenkopfdoppelbindung (67 S.). Verbrückte Annulene und Verbindungen mit Heterodoppelbindung werden bewußt nicht behandelt. Im Vordergrund stehen vielmehr Synthesen und Nachweisreaktionen der individuellen Verbindungen dieser in drei Typen gegliederten reaktiven Stoffklasse. Zu verallgemeinernde Antworten auf die so interessanten Fragen nach der Struktur der gespannten CC-Doppelbindung stehen auf einer nur schmalen Basis experimenteller Struktur- und Energiedaten. – Reaktivität und Anwendungen von Alkoxy-Radikalen in der Synthese werden von *P. Brun* und *B. Waegell* behandelt (59 S.). Nach Beschreibung der Zugänge zu diesen kurzlebigen Zwischenstufen wird besonderes Gewicht auf den vielfältigen Nutzen ihrer intra- und intermolekularen Reaktionen gelegt.

Das umfangreiche letzte Kapitel ist Vinylkationen gewidmet (*Z. Rappoport*, 188 S.). Im Gegensatz zu früheren Zusammenfassungen und auch einer 1979 unter Mitwirkung dieses Autors erschienenen Monographie, in denen Vinylkationen vor allem nach der Erzeugungsmethode oder der Natur der aktivierenden Gruppe in den Vorläufern diskutiert wurden, wird hier der begrüßenswerte Versuch unternommen, Ähnlichkeiten und Unterschiede zwischen Ionen aus unterschiedlichen strukturellen Familien herauszustellen und das Gebiet vereinheitlichend zu betrachten. – Den Abschluß bildet ein in Umfang und Detail ansprechendes Register (13 S.). Ein Hinweis auf die in den vorausgehenden Bänden behandelten reaktiven Zwischenstufen wäre jedoch wünschenswert gewesen.

Alle Kapitel sind wiederum von Experten verfaßt, klar geschrieben und so ausbalanciert, daß es auch dem Neuling auf einem der Gebiete möglich ist, jüngsten Entwicklungen gut zu folgen. Die relevante Literatur ist durchweg bis 1980/81 erfaßt. Über 1500 Originalzitate belegen unter anderem die vertiefte Behandlung des Stoffes. Wenn auch der Preis des Bandes den individuellen Interessenten zögern lassen könnte, so sollte diese Sammlung umfassender Übersichten jedoch nicht in einer Fachbibliothek fehlen. Der Absicht, dem Leser die Bedeutung reaktiver Zwischenstufen auch außerhalb des eigenen Interessenbereiches zu vermitteln, wird durch den Herausgeber voll Rechnung getragen, kommen doch Zwischenstufen mit reaktivem Zentrum an so unterschiedlichen Elementen wie C, Si, P, O, Se und Te zum Zuge.

*Dieter Hasselmann* [NB 609]  
Abteilung für Chemie der  
Universität Bochum

**Dynamic NMR Spectroscopy.** Von *J. Sandström*. Academic Press, London 1982. X, 226 S., geb. \$ 39.50.

Das Buch ist weder eine Neufassung noch Ersatz für das von *Jackman* und *Cotton* 1975 herausgegebene Standardwerk mit gleichem Titel. Wer eine Übersicht über die wich-

tigsten neueren DNMR-Arbeiten erwartet, wird enttäuscht sein. Zwar werden fast alle Techniken erläutert (mit Ausnahme von 2D-Experimenten), und typische Anwendungsbereiche werden anhand von Beispielen vorgestellt (es fehlen Ligandenpermutationen von Übergangsmetallkomplexen), doch soll das Buch kein Literaturkompendium sein, sondern als Anleitung, Anregung und Nachschlagewerk für die Planung und Durchführung eigener Experimente dienen.

Drei Kapitel behandeln theoretische Grundlagen: die für den Austausch modifizierten Bloch-Gleichungen, die Anwendung des Dichtematrixformalismus auf gekoppelte Spin-Systeme und die Theorie von  $T_1$ -,  $T_{1\rho}$ - und Sättigungsübertragungsexperimenten. Das Dichtematrixkapitel setzt Kenntnisse der quantenmechanischen Beschreibung von NMR-Spektren und der linearen Algebra voraus. Ein Großteil der interessierten Chemiker wird vermutlich diesen Abschnitt überlesen und die zur Zeit erhältlichen Computerprogramme als „black box“ verwenden.

Die folgenden drei Kapitel führen in die Praxis der Spektrenaufnahme und -auswertung ein. So werden unter anderem Probenherstellung, Lösungsmittelwahl, Temperaturmessung, Linienformauswertung durch Näherungsformeln und „total lineshape simulation“ sowie statistische und systematische Fehler der Aktivierungsparameter ausführlich und kompetent beschrieben. Zusammen mit den nächsten beiden Kapiteln, die spezielle Techniken (Anwendung von Lanthanoiden-Verschiebungsreagentien,  $^{13}\text{C}$ -DNMR, DNMR in der Gasphase etc.) und ausgearbeitete Beispiele enthalten, beeindruckt vor allem dieser zentrale Teil des Buches. Viele Informationen, die in Einzelpublikationen verstreut sind, werden hier zusammengefaßt. Auch Leser, die bereits Erfahrung mit der DNMR-Spektroskopie haben, finden hier immer wieder nützliche Hinweise.

Am Ende des Buches ist eine Einführung in Rechenmethoden zur Bestimmung von Aktivierungsbarrieren beigelegt. Neben einem kurzen Abriß quantenmechanischer Rechnungen werden Kraftfeldberechnungen für die Pseudorotation in Ringsystemen und für die Rotation in Triarylmethylverbindungen vorgestellt.

Der „Sandström“ ist ein Buch, das auf dem Tisch eines jeden liegen sollte, der Dynamische NMR-Spektroskopie betreiben will. Wäre eine derartige Zusammenfassung bereits in der Anfangszeit der breiten Anwendung der DNMR-Spektroskopie erhältlich gewesen – ein Großteil der fehlerhaften Aktivierungsenthalpien und -entropien, die der DNMR-Spektroskopie den Ruf der Ungenauigkeit eingetragen haben, wäre nicht publiziert worden.

*Martin Feigl* [NB 618]  
Institut für Organische Chemie  
der Universität Erlangen-Nürnberg

**Hexachlorcyclohexan als Schadstoff in Lebensmitteln.** Herausgegeben von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG). Verlag Chemie, Weinheim 1983. 288 S., Paperback, DM 70.00.

Der mit einem Vorwort von *H.-J. Hapke* (Vorsitzender der Senatskommission zur Prüfung von Rückständen in Lebensmitteln der DFG) versehene Forschungsbericht umfaßt 30 Originalbeiträge aus zwei Kolloquien dieser Kommission am 28. und 29. November 1979 sowie am 6. März 1980.

Der Titel des vorliegenden Berichtes erscheint sehr speziell, denn der Band enthält nicht nur eine Übersicht über das Vorkommen von Hexachlorcyclohexan im Nahrungs-

netz, sondern deckt auch interdisziplinär und breitgefächert die folgenden Gebiete ab: Historische Entwicklung, Herstellung, Anwendungen, Eigenschaften (chemisch, physikalisch, physikochemisch), Analytik (einschließlich Isomere in biologischen Matrices), Abbau, Umwandlung, Rückstandssituation und Toxikologie. Dies gilt sowohl für das insecticid wirksame  $\gamma$ -Isomer (Lindan) als auch für die  $\alpha$ - und  $\beta$ -Isomere, die in den letzten Jahren besonderes Interesse gefunden haben.

Da das Ziel der Fachgespräche in der Bewertung der Stoffe für die menschliche Gesundheit bestand, wurde die Wirksamkeit der Hexachlorcyclohexan-Isomere auf die belebte und unbelebte Umwelt des Menschen nicht behandelt.

Besonders begrüßenswert ist jedoch, daß nicht nur der Wissensstand der aktuellen Schadstoffexposition (Real Time Monitoring, RTM) im Ökosystem (aquatischer, terrestrischer, urbaner Bereich und Übergangsformen) besprochen wird, sondern auch die neueren Erfahrungen der Umweltprobenbank-Programme (Environmental Specimen Bank Programme, ESBP), hier besonders der Umweltprobenbank für Humanproben, eingearbeitet sind.

Die breite fachliche Streuung der 39 Autoren (Pharmakologie, Toxikologie, Hygiene, Arbeitsmedizin, Pharmazie, Chemie, Lebensmittelchemie, Biochemie, Ökologische Chemie) sowie die Beteiligung von deutschen Bundesoberbehörden und Bundesforschungsanstalten, aber auch von Vertretern der chemischen Industrie und internationaler toxikologischer Charakterisierungs- und Bewertungsgremien sollte dazu führen, daß der vorliegende Forschungsbericht für einen sehr viel breiteren Fachkreis interessant ist als der Buchtitel vermuten läßt.

N.-P. Lüpke [NB 617]

Institut für Pharmakologie und Toxikologie  
der Universität Münster

**Protein Folding.** Von C. Ghélys und J. Yon. Academic Press, New York 1982. XIII, 562 S., geb. \$ 74.50.

Der heutige Stand der Forschung auf dem Gebiet der Eiweißstruktur ist gekennzeichnet durch die abgeschlossene Kristallstrukturanalyse von mehr als hundert Proteinen, die Aufklärung des Mechanismus von Transkription und Translation sowie die Möglichkeiten zur Sequenzbestimmung von Proteinen und neuerdings auch den sie „codierenden“ Nucleinsäuren. Das Ergebnis ist die Kenntnis der Topologie globulärer Eiweißmoleküle bis hin zu atomarer Auflösung und – daraus folgend – Einblicke in den katalytischen Mechanismus von Enzymen und in deren stammesgeschichtliche Verwandtschaft.

Grundsätzlich erweist sich die in vivo wie in vitro spontan gebildete dreidimensionale Struktur von Proteinen als (kinetisch zugänglicher) Zustand minimaler Energie. Sowohl diese Struktur selbst als auch ihr Zustandekommen werden als „Faltung“ bezeichnet. Sie ist der letzte Schritt der „Übersetzung“ der auf der Nucleinsäure gespeicherten genetischen Information in die kovalente Aminosäuresequenz und ist somit im Gesamt Ablauf der Protein-Biosynthese die letzte weitgehend ungelöste Frage. Abgesehen von der angeborenen allgemeinen Neugier des Biochemikers konzentriert sich das Interesse an dieser Frage aus zwei Gründen auf das Problem: Erstens ist es von theoretischer Bedeutung, weil aufgrund der Struktur-Funktions-Beziehung von Biomolekülen die Kenntnis des „Codes“ der Proteinfaltung die Möglichkeit eröffnen würde, ausgehend von gegebenen Nucleinsäuresequenzen Funktion und Mechanismus nicht näher charakterisierter Proteine (Enzyme) zu ermitteln; zweitens könnte mit dem erwähn-

ten „Code“ im Sinne eines „molecular designing“ technologisch an die Optimierung gewünschter katalytischer Funktionen gedacht werden.

Beide Ziele können letztlich nur deshalb anvisiert werden, weil Proteine in ihrer dreidimensionalen Struktur streng durch die Aufeinanderfolge der Aminosäuren in der Polypeptidkette determiniert sind. Dieser von Crick bereits vor 25 Jahren aufgestellten These liegt die Beobachtung zugrunde, daß Eiweißmoleküle nach einer Störung ihrer Struktur (Denaturierung) spontan ihre „native“ Konformation und ihren biologisch aktiven Assoziationszustand wiederherzustellen vermögen.

Die vorliegende Monographie ist dem umrissenen Fragenkomplex gewidmet. Sie gibt – nach einem durch Übersichtsbeiträge erweiterten Symposiumsband gleichen Titels (Elsevier-North Holland, 1980) – die erste zusammenfassende Darstellung und ist mit einem Verzeichnis von rund 1500 Literaturzitaten eine Fundgrube für Neuankömmlinge.

Die Autoren haben den Versuch unternommen, das Gebiet in seiner ganzen Breite und historischen Tiefe zu beschreiben, indem sie „Faltung“ sowohl systematisch-deskriptiv als auch energetisch und kinetisch verstehen. Darin liegt freilich eine Schwäche des Buches begründet, nämlich einerseits seine Länge (und damit sein Preis) und andererseits eine gewisse „Kritiklosigkeit“, die alte und neue Fakten nebeneinanderstellt, ohne sie kritisch zu sichten und zu gewichten.

Einleitend werden die intrazelluläre Umgebung und die Signifikanz der Faltung behandelt (30 S.). Es folgen auf nahezu 200 Seiten Betrachtungen zum Problem der Proteinfaltung anhand der Charakterisierung globulärer Proteine. Experimentelle Ansätze nehmen anschließend etwa 275 Seiten ein. Den Abschluß bilden 22 Seiten zusammenfassende Kommentare.

Die angegebene Gliederung und ihre Proportion geben einen Eindruck vom enzyklopädischen Ausmaß der Darstellung. Diese ist grundsätzlich auf einen detaillierten Überblick ausgerichtet und nicht auf eine Vertiefung einzelner exemplarischer Ansätze. Daraus folgt für den interessierten Leser, daß überall dort, wo „klassische“ Übersichtsbeiträge bestimmte Teilgebiete abhandeln, die Informationen aus erster Hand (etwa die Darstellungen von J. Richardson, Anfinsen und Scheraga, Baldwin, Creighton, Tanford) mehr in die Tiefe gehen. Der qualitative Charakter der Darstellung ist insbesondere bei den Themenbereichen bedauerlich, die mehr und mehr einer soliden physikalisch-chemischen Behandlung zugänglich werden, z. B. intermolekulare Wechselwirkungen (merkwürdigerweise generell als intramolekular bezeichnet), Wasserstruktur, Thermodynamik und Kinetik von Entfaltung und Faltung. Hier dürfte, wie bei den besonders in Fluß befindlichen Problemen (z. B. Peptid-Sezernierung, topogene (nicht topogenetische) Sequenzen, strukturelle Flexibilität) die von den Autoren selbst einleitend erwähnte Problematik des „progressing on shifting sand“ eine Rolle spielen: Die gute Ausstattung und die dadurch bedingte Dauer bis zum Erscheinen des Bandes fordern besonders bei aktuellen Fragen ihren Preis.

Insgesamt sind die außerordentliche Fülle des Materials und die Dokumentation auch der weiter zurückliegenden Literatur eine Hilfe für den, der sich mühelos einen Einblick in Teilgebiete verschaffen möchte. Wie bereits angedeutet, könnte die kritische Sichtung des Materials und die Straffung im Hinblick auf die offenen Fragen dem Leser einige obsolekte Lektüre ersparen. Daß dies nicht immer einfach ist, liegt an dem Manko, daß Englisch schreibende „non-natives“ meist ein etwas unorthodoxes Idiom verwenden, das gelegentlich erst bei der Rückübersetzung völ-