

$2^\circ < \theta < 27^\circ$; 61 138 Reflexe wurden zu einem Satz von 6016 Strukturfaktoren (F^2) gemittelt ($4121 > 2\sigma$; $2893 > 6\sigma$). Die Struktur wurde, ausgehend von der bei Raumtemperatur, mit X-RAY 76 verfeinert; die Raumtemperatur-Struktur wurde mit MULTAN 76 gelöst und mit X-RAY 76 verfeinert. Einer der TMEDA-Liganden ist fehlgeordnet mit 67% Besetzung der einen und 33% der anderen Konformation bei 117 K. R -Faktoren für die $4121 F_o^2 > 2\sigma$ sind $R(F^2) = 0.070$, $R_w(F^2) = 0.074$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Cambridge

Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (England) angefordert werden.

- [8] V. W. Bhagwat, H. Manohar, N. S. Poonia, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* 16 (1980) 373.
- [9] B. Cetinkaya, I. Grümrtürk, M. F. Lappert, J. L. Atwood, R. Shakir, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2086.
- [10] T. J. Lynch, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter, M. B. Hall, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 5005.

NEUE BÜCHER

Theoriewandel in der Wissenschaftsgeschichte. Chemie im 18. Jahrhundert. Von E. Ströker. Vittorio Klostermann, Frankfurt am Main 1982. VIII, 324 S., Ln. DM 78.00, kart. DM 48.00.

Zwischen Wissenschaftsgeschichte und Wissenschaftstheorie ist es in den vergangenen Jahren zu manchen Berührungen gekommen, die sich für beide Seiten als fruchtbar erwiesen haben: Theorien über naturwissenschaftliche Forschungsmethodik und Erkenntnislogik erhalten in der Geschichte ein Medium der Bewährung und Differenzierung, historische Analysen gewinnen aus der modernen Wissenschaftstheorie Kategorien und Perspektiven, die auch bekannte Quellen in einem neuen Licht erscheinen lassen können. Neben anderen Forschern, auch bereits des 18. und 19. Jahrhunderts, hat in der Gegenwart vor allem Th. S. Kuhn die Aufmerksamkeit auf den naturwissenschaftlichen Fortschritt und seine Bedingungen gelenkt. Die Dynamik der Naturwissenschaften wird zunehmend nicht mehr nur im Sinne des Wissensgewinnes betrachtet, sondern auch der Einschränkung und des Verlustes; die Voraussetzungen der Entwicklung werden immer häufiger mit institutionellen Veränderungen und der Sozialgeschichte verbunden. Die Formen der Wechselbeziehungen mit den zeitlich und fachlich wechselnden Akzentuierungen werden noch stärker ein Thema der zukünftigen Forschung werden, zentral wird hierbei die Frage nicht so sehr äußerer als vielmehr immanenter Zusammenhänge zwischen den internen und externen Dimensionen sein.

Auf diese Hintergründe ist die anregende und wichtige Studie von Elisabeth Ströker bezogen. In einer konkreten Verbindung von Theorie und Geschichte wird die Chemie des 17. und 18. Jahrhunderts in der Ebene der Quellen und im Blick auf die bisherigen Untersuchungen dargestellt. Voran geht eine Betrachtung der möglichen und bereits vorhandenen Kontakte zwischen Wissenschaftstheorie und Wissenschaftsgeschichte. In spezifischen Punkten wie in größeren Zügen wird das gegenwärtige Wissen erweitert. Einseitige Ableitungen, monokausale Ansätze werden zurückgewiesen. Mit Recht wird auf die Gefahr der Projektionen aus späteren Zeiten aufmerksam gemacht, auf die Verkürzung etwa von Stahls Leistungen auf die Phlogistontheorie. Das Interesse gilt stets den professionellen und institutionellen Hintergründen sowie den ideellen Orientierungen der Forscher, dem wissenschaftlichen Milieu und seinen Auswirkungen auf die Theorienbildung. Von Schulen und Paradigmata kann für die Chemie des 18. Jahrhunderts nicht oder nur eingeschränkt gesprochen werden, zutreffender erweist sich das Bild von Traditionen. Die Entwicklung der praktisch-technischen Bereiche hat eine eigene Dynamik und kann von den Auseinandersetzungen um das Phlogiston keineswegs überwiegend abhängig gemacht werden; zukünftige Untersuchungen wer-

den die Beziehungen von Technik und Naturwissenschaften im 18. Jahrhundert noch weiter zu klären haben. Neben direkten Wechselbeeinflussungen werden soziale und geistige Bedingungen auf die Technik und Naturwissenschaften eingewirkt haben.

Rezeption und Umformung der phlogistischen Theorie werden detailliert erörtert, ebenso dann die Genese der pneumatischen Chemie, als einseitig wird die nur zu häufige Orientierung historischer Darstellungen allein am Sauerstoff bezeichnet. Empirische Beobachtungen haben zu Änderungen geführt, der Wandel in theoretischen und philosophischen Ansichten hat aber ebenso seine Folgen gehabt. In dem Interesse der Phlogistiker an den Attraktionsverhältnissen – so ließe sich hinzufügen – zeigt sich eine zukunftsweisende Bedeutung dieser Chemieposition, die von den „progressiven“ Oxidationsanhängern vernachlässigt wurde. Frau Ströker hebt neue Quellen hervor oder läßt, das steht in ihrem Werk im Vordergrund, neue Aspekte an bereits bekannten deutlich werden; hingewiesen wird auf Zusammenhänge, die in gängigen Chemiegeschichten weniger Beachtung fanden. Das Kuhnsche Modell wird mit historischen Entwicklungen und Strukturen konfrontiert, die zu Verfeinerung und Relativierung aufordern; die Vorstellung von der rationalen Argumentation und der Wissenserweiterung als den wesentlichen Progreßfaktoren wird auch hier eingeschränkt, als fraglich erscheint aber auch das Konzept von der Forschergemeinschaft. Eine eindeutige Bevorzugung oder Verurteilung einer der verbreiteten dynamischen Ansätze wird nicht vertreten; dem Wissenschaftshistoriker wird dies als Vorteil erscheinen, der Wissenschaftstheoretiker wird nach weiteren differenziert-integrierten Modellen suchen.

Dietrich von Engelhardt [NB 640]

Institut für Medizin und Wissenschaftsgeschichte
der Medizinischen Hochschule Lübeck

Chemical Dynamics via Molecular Beam and Laser Techniques. Von R. B. Bernstein. Oxford University Press, Oxford 1982. IX, 362 S., Paperback £ 10.95.

Das Buch ist aus der Hinshelwood-Vorlesungsreihe entstanden, die der Autor 1980 in Oxford hielt. Nach einer einleitenden Diskussion reaktionsdynamischer Probleme werden folgende Themen behandelt: Zusammenhang zwischen Reaktionsquerschnitt und Geschwindigkeitskonstante, das Prinzip der mikroskopischen Reversibilität, Düsenstrahlen, zustandsspezifische Anregung und Nachweis von Edukt- und Produktmolekülen durch Laser- und elektrische Multipoltechniken, Potentialmodelle für elastische und inelastische Streuprozesse und die klassische Ablenkfunktion, „Glory“- und „Regenbogeneffekte“, das Konzept der Streuphase in der Quantentheorie der elastischen Streuung, reaktive Streuprobleme wie Produktwin-

kelverteilungen im Labor- und Schwerpunktsystem bei komplexen und direkten Reaktionen, „Opacity“- (Reaktionswahrscheinlichkeit als Funktion des Stoßparameters) und „Anregungsfunktionen“ (Reaktionsquerschnitt als Funktion der Stoßenergie), Orientierungseffekte, Einfluß von Schwingungs-, Rotations- und Translationsanregung auf die Reaktionsgeschwindigkeit und nichtadiabatische (über verschiedene elektronische Potentialflächen ablaufende) Reaktionen. Der Text schließt mit einem Abschnitt über das Spezialgebiet des Autors, die informationstheoretische Analyse der chemischen Dynamik, und einem Ausblick auf vielversprechende neue Gebiete wie Spektroskopie von Übergangszuständen und Laseranalyse katalytischer Effekte.

Eine solch enorme Stofffülle kann auf 360 Seiten nur in Ansätzen diskutiert werden. Ausnahmen, z. B. eine interessante und detaillierte Rechnung zur Bestimmung des Anregungsgrades von Teilchen in Molekularstrahlen bei Laseranregung, bestätigen hier nur die Regel. Für die von der Flut von Spezialaufsätzen auf diesem Gebiet eher verwirrten Studenten dürfte *Bernsteins* Buch ein nützlicher und (vom Preis abgesehen) willkommener Leitfaden sein.

Karl Kleinermanns [NB 652]
Physikalisch-chemisches Institut
der Universität Heidelberg

Stereoelectronic Effects in Organic Chemistry. Von *P. Deslongchamps*. Pergamon Press, Oxford 1983. XI, 375 S., Paperback, £ 15.25.

Das vorliegende Buch ist der erste Band der von *J. E. Baldwin* herausgegebenen Reihe „Organic Chemistry Series“. Es ist zu begrüßen, daß ein Autor, der selbst wichtige Beiträge auf diesem Gebiet geleistet hat, einen Überblick über stereoelektronische Effekte gibt, deren Bedeutung in den letzten Jahren zunehmend erkannt worden ist.

Nach einer etwas kurzen Einleitung – es fehlt ein allgemeiner historischer Abriss – werden im zweiten Kapitel ausführlich die Konformationen, Bildung und Hydrolyse von *O*-, *N*- und *S*-Acetalen besprochen. Dabei zieht der Autor – wie auch der Rezensent – die Erklärung der aus der Zuckerchemie stammenden Begriffe des anomeren und des *exo*-anomeren Effektes als stabilisierende Delokalisierung von nichtbindenden Elektronenpaaren in σ^* -Orbitale der alternativen Deutung als destabilisierende Wechselwirkung nichtbindender Elektronenpaare („rabbit ear effect“) vor. Die Oxidation der C–H-Bindung von Acetalen bildet den Übergang zu den beiden Hauptkapiteln, in denen Konformationen, Bildung und Hydrolyse von Estern, Amiden und ähnlichen Verbindungen behandelt werden. Geschichte stellt der Autor seine Theorie über Bildung und Zerfall tetraedrischer Orthoesterstrukturen dar und kommentiert die Ergebnisse seiner und anderer Gruppen seit dem berühmten Tetrahedron-Report (1975).

Die nächsten drei Kapitel sind stereoelektronischen Effekten bei Reaktionen an gesättigten sowie sp^2 - und sp -ungesättigten Systemen gewidmet. Unter den besprochenen Reaktionen finden sich die S_N2 - und die S_N2' -Reaktion, die Umlagerung von sekundären und tertiären Alkoholen mit vicinaler Abgangsgruppe, die Wagner-Meerwein-Umlagerung, die nucleophile Addition an Carbonyl- und Iminiumverbindungen sowie an α,β -ungesättigte Ketone, die Reduktion α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen, die E2- und die E1cB-Reaktion, die Grob-Fragmentierung, die Addition von Elektrophilen an Enolate und die Addition von Nucleophilen an Dreifachbindungen. Im Kapitel „Potpourri“ kommen noch weitere Umsetzungen zur

Sprache, so unter anderem die Reaktion von Orthoestern mit Grignard-Reagentien, die intramolekulare Aldolreaktion, die Ringöffnung von β -Lactamen und die dipolare Cycloaddition an Glycosylnitrone. Ebenso ist eine neue Synthese von Erythronolid A aus der Arbeitsgruppe des Autors enthalten. Unter Ausnutzung stereoelektronischer Effekte wird dabei ein intermediäres 1,7-Dioxaspiro[5.5]undecan hergestellt. Das letzte Kapitel zeigt schließlich solche Effekte bei enzymatischen Reaktionen auf. Das Buch wird ergänzt durch ausführliche Autoren- und Sachverzeichnisse.

Die vorliegende Monographie zeichnet sich durch eine klare Gliederung, eine präzise Sprache und sauber entworfene Formelschemata aus. Der Autor hat es verstanden, aus der umfangreichen Literatur die essentiellen stereoelektronischen Aspekte herauszuschälen und sie geschickt zu kommentieren. Ebenso klar präsentiert er die Arbeiten seiner Gruppe und entwickelt daraus sachlich und leicht verständlich seine Theorie. Die Fülle der besprochenen Reaktionen mit den zahlreichen Literaturhinweisen am Ende jedes Kapitels (zusammen mehr als 700 Zitate) machen dieses Buch zum wichtigen Nachschlagewerk für jeden an Organischer Chemie interessierten Chemiker oder Studenten.

Bruno Bernet [NB 634]
Organisch-chemisches Institut
der Universität Zürich

Das Nitrosamin-Problem. Herausgegeben von *R. Preussmann*. Eine Publikation der Deutschen Forschungsgemeinschaft. Verlag Chemie, Weinheim 1983. XI, 326 S., Paperback DM 75.00.

Im vorliegenden Buch sind die ausführlichen Abschlußberichte von 30 Wissenschaftlern des DFG-Schwerpunktprogramms „Analytik und Entstehung von *N*-Nitroso-Verbindungen“ wiedergegeben. Entsprechend der Bedeutung der Nitrosamine als mögliche Krebsauslöser wurden für ihre Erforschung im Verlauf der letzten zehn Jahre etwa fünf Millionen DM bereitgestellt. Dieser intensiven Förderung verdanken wir geeignete Maßnahmen, mit denen ihre Bildung verringert und somit auch die Beeinträchtigung unseres Organismus mit diesen Substanzen gemildert werden kann.

Die Einzelberichte wurden in zehn Kapiteln zusammengestellt, wobei ein Übersichtsreferat eines Sachkenners jedes Kapitel einleitet. Dieses Konzept gewährleistet, daß dem Leser sowohl eine umfassende allgemeine Darstellung der Problematik als auch eine Vertiefung in speziellen Fragen vermittelt werden kann.

Im Einführungsreferat würdigt *K. Heyns* die Geschichte des „Nitrosamin-Problems“ und gibt einen Überblick zum heutigen Stand der Forschung. Die Bestimmung der sehr niedrigen Gehalte dieser cancerogenen Substanzen in Nahrungsmitteln wurde, wie *G. Eisenbrand* berichtet, erst durch die Ausarbeitung einer hochempfindlichen und spezifischen Methode ermöglicht. Cancerogene Nitrosamine konnten, wie aus dem Referat von *B. Spiegelhalder* zu entnehmen ist, nicht nur in Lebensmitteln, sondern auch in Bedarfsgegenständen, Arzneimitteln, Tabak und Tabakrauch sowie in der Luft von Betrieben nachgewiesen werden.

Die ersten routinemäßigen Befunde der Lebensmittelüberwachung teilen *R. Frommberger* und *H. Allmann* für die Bundesrepublik Deutschland sowie *G. Ellen* und *P. L. Schuller* für die Niederlande mit.

Eine Lösung des „Nitrosamin-Problems“ ist nur bei Vorliegen umfassender Erkenntnisse zur Chemie und Bil-