

schwierig macht, auf dem aktuellen Stand der Gesetzgebung und Richtlinien zu bleiben.

*Axel Kretschmer*  
Bayer AG, Wuppertal

#### Resumé:

Die detaillierten Besprechungen der vier Bände zeigten, daß die ersten drei in Form und Inhalt den selbst gesetzten hohen Ansprüchen genügen. Konzeptionell bilden diese Bände eine logische Einheit; sie können jedoch auch ohne Abstriche einzeln als Handbücher empfohlen werden. Für den vierten Band muß bereits jetzt eine Aktualisierung der Beiträge gefordert werden.

[NB 786]

**Applications of Dynamic NMR Spectroscopy to Organic Chemistry.** Von *M. Oki*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1985. XII, 423 S., geb. DM 208.00. – ISBN 3-527-26166-4

Warum wird ein neues Buch über dynamische NMR-Spektroskopie veröffentlicht, wenn doch, neben einer Reihe von Übersichtsartikeln, bereits drei Titel in Buchform erschienen sind: das Standardwerk von *Jackman* und *Cotton* (1975), das eher theoretisch ausgerichtete Buch von *Kaplan* und *Fraenkel* (1980) und die jüngste Publikation von *Sandström* (1983), eine Einführung in die DNMR-Analyse. Der Titel des vorliegenden Bandes kündigt Anwendungen in der Organischen Chemie an. Reicht der Inhalt aus, um eine neue Publikation zu rechtfertigen?

Ein einführender Abschnitt beschreibt das Phänomen der Austauschverbreiterung von NMR-Signalen, zeigt dann Methoden (vor allem Näherungen), mit denen Geschwindigkeitskonstanten ermittelt werden, und führt typische Beispiele für Mechanismen an, die zum Spin-Austausch führen können. Als nächstes werden Rotationen um Bindungen (von  $sp^2-sp^2$  bis  $sp^3-sp^3$ ) ausführlich vorgestellt (fünf Kapitel). Es folgen Abschnitte über flexible Konformationen bei Ringen, über die Inversion und Rotation von Aminen und Iminen sowie über Anwendungen auf das Studium chemischer Reaktionen.

Sicher kann eine derartige Zusammenstellung heute nicht mehr vollständig sein. Doch wurde hier immerhin eine erstaunliche Vielfalt von Beispielen aus den unterschiedlichsten Bereichen der Organischen Chemie zusammengetragen. Das entspricht dem gegenwärtigen Stand der DNMR-Spektroskopie; es gibt kaum noch prinzipielle Neuerungen, und sie ist zu einem wichtigen Werkzeug des Chemikers geworden. Das Buch erfüllt seinen Zweck, da es dem Leser die Augen für mögliche Anwendungen in der eigenen Forschung öffnet und gleichzeitig als Nachschlagewerk für die Literatur bis etwa 1983 dienen kann.

Dennoch vermißt man einige Themen, z. B. Ligandenpermutationen an Zentralatomen, DNMR-Phänomene in Festkörpern, Hinweise auf die mechanistischen Aussagemöglichkeiten in Multisite-Exchange-Systemen oder 2D-DNMR-Techniken. Auch wird die Computersimulation der Spektren sehr kurz abgehandelt, während Näherungslösungen im Eingangskapitel immerhin sechs Seiten gewidmet sind. Das unterschätzt doch etwas die Flexibilität eines Organikers in der Adaptation neuer Techniken.

Eine Reihe von sprachlichen Ungenauigkeiten fallen bei der Durchsicht auf. So heißt es z. B. im Eingangskapitel „..., the lifetime of a nucleus in one site, ..., is a function of the external magnetic field.“ Das kann nicht sein; gemeint ist: die untere Grenze von Halbwertszeiten, bei de-

nen austauschende Kerne noch getrennt beobachtet werden können, ist eine Funktion des Magnetfeldes. Später werden die diastereotopen  $CH_2$ -Protonen in einem Molekül  $XYZC-CH_AH_BW$  betrachtet und die drei möglichen staggered Konformationen abgebildet. Es folgt “If the free energies of the three conformations are equal, it will be seen readily that the magnetic environments of  $H_A$  and  $H_B$  are completely equivalent on the average because ...”. Das ist nicht richtig; diasterotope Protonen bleiben diastereotop; die Verschiebungsdifferenz zwischen  $H_A$  und  $H_B$  kann je nach Population der Konformere sehr klein oder praktisch null werden, gleiche Energie der Konformere ist dafür aber weder notwendig noch hinreichend.

Diese kritischen Anmerkungen sollen nicht den positiven Gesamteindruck des Buches verwischen. Zunächst meint man ein nützliches Literaturkompendium vor sich zu haben, dann beginnt vielleicht ein einzelnes Thema zu fesseln, und zuletzt bleibt die gelungene Aufforderung, nicht die Augen vor den Möglichkeiten der DNMR-Spektroskopie in der eigenen Forschung zu verschließen.

*Martin Feigel* [NB 748]

Institut für Organische Chemie der  
Universität Erlangen-Nürnberg

**Chemistry of Hydrocarbon Combustion.** Von *D. J. Hukkanen*. Chapman & Hall, London 1985. VIII, 415 S., geb. £ 39.50. – ISBN 0-412-26110-3

Die Fragestellungen und Untersuchungsmethoden in der Chemie der Kohlenwasserstoff(KW)-Verbrennung sind analytischer Natur. Die Fragen sind: Über welche Reaktionstypen und Zwischenstufen läuft die Verbrennung ab? Wie schnell sind die einzelnen Reaktionsschritte? Wie beeinflussen sie sich hinsichtlich Stoff- und Energieumsatz gegenseitig? Antworten darauf möchte das vorliegende Buch geben. Es läßt sich etwa in drei Abschnitte gliedern:

1. Vorstellung der Produkte, die durch Oxidation oder thermische Zersetzung von KW bei unterschiedlichen Brennbedingungen gebildet werden können (Kapitel 1, 2 und zum Teil 6).
2. Beschreibung des Handwerkszeugs des Verbrennungchemikers nach „hardware“ (Untersuchungsmethoden und Apparate) und „software“ (Reaktionsmechanismen und Geschwindigkeitskonstanten) getrennt.
3. Versuch, den gesamten Verbrennungsvorgang und seine makroskopischen Phänomene aus dem Mechanismus und den kinetischen Daten mit Hilfe eines Computers zu simulieren und zu verstehen.

Der erste Themenkreis wird weitgehend unter historischen Aspekten behandelt. Den Ergebnissen für verschiedene Brennstoffe folgen die zur KW-Oxidation vorgeschlagenen Theorien der zwanziger und dreißiger Jahre. Gemeinsamkeiten der Verbrennung verschiedener KW (Induktionszeiten, autokatalytisches Verhalten, negativer Temperaturkoeffizient etc.) werden aufgezeigt und wichtige Stationen der theoretischen Interpretation (OH-Chemie, Semenows Reaktionskettenverzweigung, Peroxid-Theorie) erläutert. Die Entwicklung hochempfindlicher Analysenmethoden (Massenspektrometrie, Gaschromatographie) einerseits und die Einführung der Kurzzeit-Meßmethoden andererseits spiegelt sich wider in der Fülle der analytischen Daten und der detaillierter werdenden Vorschläge zu Reaktionsmechanismen aus den sechziger und siebziger Jahren (Kapitel 2). Bei diesem historisch orientierten Vorgehen nimmt der Autor in Kauf, daß ohne

Kenntnis der erst später behandelten, wichtigen Reaktionsmechanismen die Analysenergebnisse der früheren Untersuchungen und die darauf basierenden Interpretationen etwas verwirrend und ohne roten Faden erscheinen.

Die Kapitel 3 bis 5 sind eine ausgezeichnete Übersicht über die modernen Methoden zur Untersuchung der Elementarreaktionen von Verbrennungsvorgängen und ihrer kinetischen Parameter. Es ist eine kritische Darstellung, die auch auf theoretische Aspekte der Interpretation von Geschwindigkeitskonstanten und deren Temperatur- und Druckabhängigkeit eingeht. Je ein Kapitel ist den Radikalreaktionen des H-O-Systems und denen von C-haltigen Teilchen gewidmet. Es wird klar, wie eng die Verbrennungsschemie der KW mit der des Knallgas-Systems verknüpft ist. Diese Kapitel haben mir am besten gefallen.

Es folgt ein Kapitel über die Pyrolyse von KW, soweit sie im Zusammenhang mit Verbrennungsreaktionen wichtig ist, das zur Hälfte der Rußbildung in Flammen gewidmet ist. Hier vermißt man etwas die Darstellung der Fortschritte, die durch laser-optische Methoden in jüngerer Zeit erzielt wurden. Die Behandlung der Rußbildung im Kapitel über Pyrolysen verstellt etwas den Blick dafür, wie wichtig auch Oxidationsreaktionen für die Rußbildung sind. Den Abschluß bildet ein kürzerer Überblick über die Methoden und Fortschritte bei der Modellierung komplizierter Verbrennungssysteme (Flammen, Pyrolysen, Oxidationen bei mittlerer Temperatur).

Insgesamt betrachtet hat das Buch weitgehend Review-Charakter. Seine Stärke liegt darin, die Ergebnisse wichtiger Arbeiten aus sieben Jahrzehnten Verbrennungsfor- schung knapp und auf das Wesentliche beschränkt darzu- stellen. Dies wird unterstützt durch das überaus umfang- reiche Literaturverzeichnis mit ca. 2200 Zitaten. Leider gelingt es dem Autor jedoch zu wenig, die Ergebnisse ver- schiedener Forscher übersichtlich zusammenzufassen so- wie komplizierte Verbrennungsvorgänge auf ihre wesentli- chen Züge zu reduzieren und damit auch für den Nicht- Verbrennungsschemiker klar zu machen. Ein Beispiel ist der verallgemeinerte Reaktionsmechanismus der KW-Oxi- dation auf S. 381, der z. B. eine Reaktion  $R^{\circ} \rightarrow ^{\circ}R$  enthält, und die anschließenden Erläuterungen. Trotzdem ist dieses Buch allen Verbrennungsschemikern zu empfehlen, da es ihren Kenntnisstand erweitern und dadurch ihre Arbeit erleichtern wird.

**Klaus-Heinrich Homann** [NB 764]

Institut für Physikalische Chemie  
der Technischen Hochschule Darmstadt

**Geschichte der Elektrochemie.** Von *L. Dunsch*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1985. 154 S., Broschur, DM 14.00. – Bestell-Nr. 5418814.

Wenn man in der Bibliothek steht, die ausliegenden neuen Hefte der Fachzeitschriften durchsieht und sich fragt, wozu diese Unzahl von Publikationen eigentlich gut ist, dann ist ein Rückblick auf die Geschichte des eigenen Fachs gelegentlich ganz nützlich. Elektrochemikern kann man dazu dieses hübsche, kleine Buch von *L. Dunsch* empfehlen, das die Geschichte der Elektrochemie in knapper Form darstellt. Es beginnt bei der mysteriösen Monozelle der Parther und reicht bis zu den Anfängen der Elektrodenkinetik in den vierziger Jahren unseres Jahrhunderts.

Mit Vergnügen liest man von den ersten Erklärungsver- suchen für elektrische Phänomene, von der „tierischen“, der „Glas-“ und der „Harz-“ Elektrizität. Aber während man bei manchem Irrweg lächelt, oder bei einer genialen Idee beifällig nickt, fragt man sich plötzlich: Warum zuk-

ken die Froschschenkel in *Galvanis* Versuchen eigentlich wirklich, was spielt sich in den Nerven auf molekularer Ebene ab? Teils ärgert man sich, daß man es so genau nun auch wieder nicht weiß, teils beruhigt es einen, daß *Galvanis* Zeitgenossen nicht einmal unsere Frage verstanden hätten.

Spannend zu verfolgen ist, wie Konzepte allmählich ent- stehen, wie etwa die ersten Spannungsreihen aufgestellt werden, oder wann der Begriff Ion zum ersten Mal auftritt. Bei manchem Thema, vor allem bei den großen Streitfra- gen, wünscht man sich gelegentlich eine ausführlichere Darstellung: Wie begründeten die Kontrahenten ihre Positionen? Auf welche Experimente stützten sie sich? Wann war der Streit entschieden, und warum? Eine Beantwor- tung dieser Fragen würde natürlich den Rahmen des Bändchens sprengen, man würde sie aber gerne in einem größeren Werk, vielleicht aus der Feder desselben Autors, finden!

Gegen Ende des Buches kommt man zu den Fragen und Methoden, die uns auch heute noch vertraut sind. Man er- fährt etwas über den Beginn der kinetischen Untersuchun- gen und der Pulsmethoden, ohne daß jedoch diese Ent- wicklung noch weiter verfolgt würde. Man versteht zwar die Zurückhaltung des Autors, die Geschichte eines For- schungsgebietes zu beschreiben, das nicht abgeschlossen ist, doch hätte ich ihm den Mut gewünscht, uns näher an den heutigen Stand der Elektrochemie heranzuführen.

Trotzdem handelt es sich aber insgesamt um ein sehr ge- lungenes Buch. Es ist hübsch illustriert mit Bildern von Apparaturen und Wissenschaftlern und wird abgerundet durch eine Zeittafel, gut ausgewählte Literaturzitate und ein für einen so kleinen Band recht ausführliches Perso- nenregister mit biographischen Angaben.

**Wolfgang Schmickler** [NB 762]  
Institut für Physikalische Chemie  
der Universität Bonn

**Organomercury Compounds in Organic Synthesis.** Von *R. C. Larock*. Springer, Berlin 1985. XI, 423 S., geb. DM 268.00. – ISBN 3-540-13749-1

Organoquecksilberverbindungen haben in den letzten Jahren trotz ihrer Giftigkeit in der organischen Synthese zunehmend an Bedeutung gewonnen, und zwar in erster Linie wegen ihrer Selektivität. Die vorliegende Monogra- phie, von einem Experten geschrieben, ist die stark erwei- terte Fassung eines Angewandten-Artikels und eines „Tetrahedron Reports“ und behandelt neben der Darstellung von Organoquecksilberverbindungen die Substitution des Quecksilberatoms durch Wasserstoff oder Halogene, die Synthese heteroatomhaltiger Substanzen, die Dimerisie- rung, die Alkylierung und Acylierung, die Carbonylierung sowie die Addition an Alkene und Alkine. Neu hinzuge- kommen ist ein besonders umfangreiches Kapitel über Carben-Übertragungsreaktionen, ein Gebiet, auf dem sich seit Erscheinen des „Houben-Weyl“ (Band XIII/2b) über Organoquecksilberverbindungen vor 12 Jahren besonders viel ereignet hat.

Ausgeklammert wurden die Solvomercurierung-Demer- curierungs-Reaktionen, die vom gleichen Autor in einer se- paraten Monographie behandelt werden. Die zweimalige Ankündigung dieses Buches im Vorwort hätte genügt, denn die Wiederholung der Werbung an 12 weiteren Stel- len, allein auf Seite 159 zweimal, hat der Autor wahrhaftig nicht nötig – sein Werk wirbt für sich selbst!

Das Buch ist mit über 2800 Literaturzitaten, davon einer beachtlichen Zahl aus dem russischen Sprachraum, gera-