

einen Modellorganismus einigt, 3. daß die Untersuchung der Regulation des Sekundärmetabolismus an einem Organismus, z. B. dem *Bacillus subtilis*, erfolgt, dessen Genetik schon gut bekannt ist.

Anregungen für die eigene Arbeit bietet dieses Buch demjenigen, der selbst in der Antibiotica-Forschung oder der Sekundärmetaboliten-Forschung tätig ist. Im übrigen ist es eine interessante Lektüre über ein wichtiges Forschungsgebiet im Grenzbereich zwischen Biochemie, Organischer Chemie, Mikrobiologie und Genetik.

Franz Lingens [NB 782]
Institut für Mikrobiologie
der Universität Hohenheim

Organische Chemie. Von S. H. Pine, J. B. Hendrickson, D. J. Cram und G. S. Hammond. Übersetzt von M. Müller. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden 1987. IX, 1189 S., geb. DM 98.—. — ISBN 3-528-08530-4

Das Lehrbuch „Organic Chemistry“ hat beim ersten Erscheinen 1959 einen neuen Standard gesetzt. Die jetzt erschienene deutsche Übersetzung scheint inhaltsgleich mit der ergänzten amerikanischen Auflage von 1980. Es fehlen die Formeln noch nicht synthetisierter Moleküle auf den Einbandinnenseiten sowie die rote Farbe (Pfeile und Textteile der früheren 3. Aufl.); Formelteile sind stattdessen durch Raster hervorgehoben.

Das von kompetenten Autoren geschriebene Buch gehört zu den modernen Lehrbüchern, die auch für bundesdeutsche Verhältnisse (Grund- und Hauptstudium) geeignet sind. Schon die in die Jahre gekommene amerikanische Fassung enthielt besondere Abschnitte für Fortgeschrittene: Elektrochemie, Pheromone, Prostaglandine, industrielle Anwendungen der Homogenkatalyse, Synthon usw. Sie dürften die Lektüre des Buches durch Studenten im Grundstudium allerdings etwas erschweren.

Breite und Verteilung des Stoffes sowie der logische Aufbau des Buches sind zweckmäßig. Der Photo- und Elektrochemie wird besonders viel Platz eingeräumt (34 Seiten), wohingegen die Heterocyclus-Chemie kurz behandelt erscheint (ca. 30 Seiten). Reduktions- und Oxidationsreaktionen sind außer auf S. 25–27 nicht zusammenhängend beschrieben.

Kritik ist vor allem an drei Stellen angebracht: Die *Formeln* sind mitunter schlecht gezeichnet; bei Triptycen, Hexahelicen, Curare, Morphin, Codein, Fluoren sind sie verunglückt. Die Phenanthren-Formel ist nicht den IUPAC-Regeln entsprechend orientiert. Bei den Zuckern ist die Brücke zum Ether-Sauerstoff in der Fischer-Projektion einmal eckig, einmal rund gezeichnet. Überschneidungen bei polycyclischen Molekülen und Keilstriche zur Kennzeichnung der Stereochemie lassen sich heute besser wiedergeben.

Die *Übersetzung* ist in Teilbereichen verbesserungsbedürftig: „Framework model“ (Skelett- oder Gerüstmodelle) wird als Netzwerkmodell bezeichnet, und „ball and stick model“ (Kugel-Stab-Modell) ist nicht übersetzt. Die Formel des Cholesterins wird als „Strukturdarstellung des Cholesterins“ bezeichnet, ein anderes Mal als „Moleküldarstellung“. „Induced fit“ wird „induzierte Übereinstimmung“ genannt.

Bei der *Nomenklatur* gibt das Buch die Probleme an den Leser weiter: Öfters findet man für ein und dieselbe Verbindung zwei oder mehr Namen. Hier hätte es wohl genügt, an einem Beispiel die Möglichkeiten und Probleme aufzuzeigen, sich dann aber in der Regel für *eine* Bezeichnung zu entscheiden. Ist es notwendig, Oxiran als Oxacyclopropan zu bezeichnen, Piperidin als Azacyclohexan?

Ester findet man oft nach dem angelsächsischen Modus, z. B. als Methylmethanoat, benannt, Dialkylsulfide werden mit dem von IUPAC längst verworfenen Namen Thioether belegt. Die Konfiguration an Doppelbindungen sollte nicht mehr mit *cis* und *trans*, sondern ausschließlich mit (*E*) und (*Z*) spezifiziert werden. Für *Markownikoff* wurde eine weitere Schreibweise kreiert.

Inhaltlich wäre wünschenswert: ein neuerer Ozonolyse-Mechanismus, eine kurze Erläuterung des Walsh-Modells des Cyclopropan und des HSAB-Prinzips an einem konkreten Beispiel; einige bekannte Namensreaktionen sollten beim Namen genannt werden. Die Carbanion-Chemie könnte hinsichtlich des Zusammenhangs mit Basenstärke und Lösungsmittelleffekten etwas ausführlicher erörtert werden.

Das Buch ist inhaltsreicher und etwas anspruchsvoller als der „Morrison-Boyd“, weniger speziell als der „Carey-Sundberg“ und weniger lexikalisch als der „March“. Am ehesten kommen noch der „Streitwieser/Heathcock“ und der „Allinger/Cava“ an den „Pine/Hendrickson/Cram/Hammond“ heran. Insgesamt ist das 1200 Seiten-Werk trotz einiger nicht zu übersehender Schwächen ein brauchbares, streckenweise heute noch modernes Lehrbuch – geeignet eher für Studenten im Haupt- als im Grundstudium. Es enthält viele Übungsaufgaben, die allerdings den Textfluß mindern und deren Lösungen nicht mitgeliefert werden. Leider wurden die sieben Übersetzungsjahre nicht für eine Aktualisierung genutzt, der man gerade wegen der hochkarätigen Autoren mit Spannung hätte entgegensehen können.

Fritz Vögtle, Wolfgang Orlia [NB 836]
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Universität Bonn

Strukturen organischer Moleküle. Von P. Rademacher. (Band 2 der Reihe *Physikalische Organische Chemie*. Herausgegeben von M. Klessinger.) VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987. XI, 241 S., broschiert, DM 128.00. — ISBN 3-527-26545-7

Im vorliegenden Taschenbuch wird auf knapp 250 Seiten eine gedrängte Zusammenstellung organisch-strukturchemischer Meßverfahren gegeben, und es werden exemplarische Ergebnisse mit Hilfe mehr oder weniger qualitativer Modellvorstellungen diskutiert, die auf theoretischen Konzepten und Rechnungen beruhen. Die experimentellen Möglichkeiten zur Lösung von Strukturproblemen stehen im Vordergrund. Auf eine Besprechung deduktiver (ab initio) und induktiver (empirischer) numerischer Rechenverfahren wird verzichtet und auf Band I dieser Reihe verwiesen. Insgesamt ist dem Autor ein nützliches Brevier gelungen, in dem trotz des beschränkten Umfangs die wesentlichen Instrumente des Strukturanalytikers vorgestellt werden; es ist eine gute Grundlage für Lehrveranstaltungen über Strukturchemie.

Das Buch *Rademachers* besteht zu drei Fünftel aus einem methodisch-konzeptionellen ersten Teil (Kapitel 1–5) und zu zwei Fünftel aus einem mehr anwendungsbezogenen zweiten Teil (Kapitel 6–9), in dem ausgewählte organische Moleküle unter strukturchemischen Aspekten diskutiert werden. Die einzelnen Kapitel werden im folgenden kurz kritisch beschrieben.

1. Methoden der Strukturanalyse (41 Seiten). Die Bestimmung der Struktur von Molekülen in der Gasphase durch Mikrowellenspektroskopie und Elektronenbeugung sowie die Kristallstrukturanalyse durch Röntgen- und Neutronenbeugung stehen zum Auftakt im Mittelpunkt. Die relativ engen methodischen Grenzen der beiden ersten Verfahren werden nicht ausreichend und eindringlich genug dargestellt und teilweise verharmlost. Die beträchtli-

chen methodischen Vorteile der Röntgenbeugung kommen kaum oder gar nicht zur Sprache; ebensowenig werden grundsätzliche Nachteile klar herausgearbeitet. Die auf Seite 24 angegebenen Genauigkeitsrichtwerte für Bindungslängen und -winkel von 0.01 Å bzw. 1° dürften von manchem Kristallographen als verunglimpfend empfunden werden; gute Röntgendaten liefern ohne weiteres zehnfach genauere Werte (Ausnahme: Beteiligung relativ leichter Atome, die jedoch durch Elektronenbeugung auch nicht viel besser zu erfassen sind!).

2. Theoretische Modelle zur Molekülstruktur (11 Seiten). Hier werden Walsh-Regeln, Jahn-Teller-Verzerrungen und anomerer Effekt behandelt. Die Besprechung der Walsh-Regeln könnte gekürzt und dafür besser die Orbitalabstoßungskonzepte von Gillespie und Nyholm (VSEPR) berücksichtigt werden, die an anderer Stelle etwas zu kurz kommen. Das Methylradikal ist sehr wahrscheinlich planar und nicht pyramidal, wie auf Seite 48 behauptet (auf Seite 203 als „(nahezu) planar“ klassifiziert). Zur Illustration des anomeren Effekts wird auf Seite 53 ein experimentelles Beispiel wiedergegeben, allerdings ohne Fehlerangaben (wie leider oft im ganzen Buch). Bei näherer Betrachtung stellt sich heraus, daß die verglichenen Bindungslängen auf alten zweidimensionalen, photographischen Röntgendaten beruhen und sich kaum signifikant unterscheiden. Das Beispiel ist somit wertlos.

3. Größe und Gestalt von Molekülen (34 Seiten). Dieses Kapitel gibt einen Überblick über die Größe insbesondere von Bindungslängen und -winkeln in organischen Molekülen und ihre Beeinflussung durch Hybridisierung, Elektronenegativitäten, sterische Faktoren und Delokalisierungseffekte. Des weiteren werden Korrelationen von Strukturparametern mit schwingungs- und NMR-spektroskopischen Daten besprochen und abschließend nichtkovalente Wechselwirkungen, insbesondere Wasserstoffbrücken, diskutiert. Leider vermißt man wiederum Fehlerangaben beim angeführten Zahlenmaterial. Das Beispiel des Pikryliodids auf Seite 70 ist unbrauchbar, da die interessierenden C-N-Bindungslängen wiederum kaum signifikant verschieden sind (50 Jahre alte, grobe Röntgenanalyse dieser Schweratomstruktur mit $R \approx 0.20!$).

4. Elektrische und magnetische Eigenschaften von Molekülen (14 Seiten). Dieses Kapitel (Dipolmomente, magnetische Suszeptibilitäten) scheint entbehrlich, das Material hätte gekürzt an anderer Stelle untergebracht werden können.

5. Stereoisomere und Konformationsanalyse (27 Seiten). Die am Anfang des Kapitels erläuterten Begriffsdefinitionen sollten vorausgesetzt werden können. Auf Seite 108 wird gesagt, symmetrische Moleküle ohne Spiegelebenen seien dissymmetrisch und chiral. Genauer muß es natürlich heißen „ohne Drehspiegelachsen S_n “. Den Hauptteil von Kapitel 5 bildet die Besprechung konformationsanalytischer Methoden auf der Grundlage von thermochemischen Effekten und Dipolmomenten, Schwingungs-, NMR- und PE-Spektroskopie sowie theoretischen Rechnungen (quantenmechanische und insbesondere empirische Kraftfeldverfahren). Kristallstrukturanalysen werden (wie oft auch anderswo) in übertriebener Weise abqualifiziert und zwischenmolekulare Wechselwirkungen als Grund angeführt, ungeachtet der Tatsache, daß Molekülkonformationen in aller Regel im Kristall und in der Gasphase sehr ähnlich sind. Ausnahmen sind längst nicht so zahlreich wie oft behauptet! Auf jeden Fall erhält man eine günstige Struktur als vernünftigen Ausgangspunkt für weitere konformationsanalytische Studien. Man sollte darüber hinaus in diesem Zusammenhang nicht ganz die historische Entwicklung der Konformationsanalyse aus dem

Auge verlieren, die entscheidend von Röntgenstrukturanalysen profitierte. Die Frage sei schließlich erlaubt: Wo stünden wir eigentlich heute mit unseren Konformations- und Reaktivitätskenntnissen über wichtige Biomakromoleküle ohne kristallographische Techniken? Die Nobel-Preise sprechen eine deutliche Sprache! – Zum Abschnitt über Kraftfeldrechnungen sei angemerkt, daß die Auswahl der angeführten Namen von Autoren keine ungeteilte Zustimmung finden kann; prominente Autoren mit wesentlichen Beiträgen auf diesem Gebiet sucht man vergeblich (Bartell, Boyd, Lifson, Warshel, Wiberg).

6. Acyclische Moleküle (18 Seiten). Dieses erste Kapitel des Anwendungsteils ist gut gelungen. Es befaßt sich im wesentlichen mit Rotationsbarrieren von Einfachbindungen und bietet interessante, tiefer schürfende Einblicke in konformationsanalytisch wichtige Phänomene. Leider fehlt eine Besprechung verschiedener Meßmöglichkeiten von Rotationsbarrieren. Weiterhin wäre eine Diskussion von Doppelbindungs-Rotationsbarrieren sehr willkommen. Übergangszustände und höhere partielle Maxima sollten deutlich unterschieden werden; auf den Seiten 137 bis 139 ist von Maxima die Rede, wobei einmal ein sogenannter hilltop (zweidimensionales Maximum) und einmal ein Übergangszustand (eindimensionales Maximum, Sattelpunkt) gemeint ist.

7. Cyclische Moleküle (27 Seiten) und 8. Moleküle mit ungewöhnlicher Struktur (19 Seiten). In diesen Kapiteln erfährt man Wissenswertes über Energie und Struktur vor allem von mehr oder weniger gespannten Kohlenwasserstoffen, insbesondere verschieden großen Carbocyclen, einigen polycyclischen Systemen, Olefinen mit nichtplanaren Doppelbindungen, nichtplanaren Arenen und gespannten hochsymmetrischen Polycyclen. Eine ganze Reihe von kritischen Anmerkungen drängen sich auf. Eine Auswahl: Die in Tabelle 7-1 (Seite 153) aufgeführte Spannung von Cyclotetradecan (61.4 kJ mol^{-1}) ist viel zu hoch! Die nichtplanare Struktur von Cyclobutan läßt sich qualitativ viel schöner begründen als auf Seite 157 geschehen (geometrische Einschränkungen). Die auf Seite 159 angegebenen Cyclobutadien-CC-Bindungslängen im Tetra-*tert*-butylderivat sind keineswegs der Weisheit letzter Schluß (Kristallstruktur nicht völlig geordnet). Planares Cyclopentan wird als Maximum der potentiellen Energie deklariert (Seite 160); es sollte festgehalten werden, daß es sich um ein zweidimensionales Maximum (hilltop) handelt, nicht um einen Übergangszustand. Das Energieprofil für die Ringinversion von Cyclohexan (Seite 164) ist nicht korrekt, obwohl häufig so in der Literatur anzutreffen: Die Umwandlung der flexiblen Wannen- und Twistformen von Cyclohexan vollzieht sich entlang einer Koordinate, die senkrecht zur Inversionskoordinate verläuft. Die symmetrische Wannenform von Cyclohexan wird als Maximum charakterisiert; in diesem Fall liegt ein eindimensionales Maximum vor, also ein Übergangszustand (Sattelpunkt). Einschlägige Zitate zum Thema „mittlere Ringe“ fehlen leider (Seite 170/171), insbesondere zu Cyclodecan (wichtige Arbeiten von Dunitz und Prelog). Für folgende Aussagen gibt es keine Beweise: „Der Bond-Shift-Prozeß von Cyclooctatetraen verläuft über die planare D_{8h} -Struktur“ (Seite 170); „[18]Annulen besitzt nichtalternierende CC-Bindungen“ (Seite 172); „Bicyclo[2.2.2]octan ist leicht verdrillt“ (Seite 176). Im Abschnitt über Brückenkopfalkene (Seite 179 ff.) tauchen auch bei großzügiger Auslegung nicht so zu kennzeichnende Olefine auf; der Köbrichsche Brückenindex S ist kein gutes Stabilitätskriterium (Seite 181). Die Elektronenbeugungsstruktur von Cyclooctin (Seite 186) ist fragwürdig. Auf Seite 190 wird kurz und bündig festgestellt, aus hoher Symmetrie folge Schönheit.

Ich habe Zweifel, ob man objektive und subjektive Tatbestände so einfach nebeneinanderstellen kann. Ist eine Kugel wirklich das Nonplusultra an Schönheit?

9. Reaktive Zwischenprodukte (25 Seiten). In diesem abschließenden Kapitel wird über die Struktur von Radikalen, Carbokationen, Carbanionen, Arinen, Carbenen und elektronisch angeregten Molekülen anhand einer Reihe gut ausgewählter Beispiele berichtet. Die Diskussion ist anregend und hat das in diesem Zusammenhang richtige Maß an Tiefgang, so daß dem Leser am Ende der Lektüre des Buchs ein erfreulicher Eindruck vermittelt wird.

Die angeführte Literatur ist insgesamt ausreichend, obwohl manche Wünsche hinsichtlich der Auswahl offen bleiben. Am Ende jedes Kapitels findet sich eine Liste weiterführender Monographien. Außerdem werden die Angaben im Buch durch eine Sammlung von rund 300 Zitaten aus der Originalliteratur belegt, davon etwa ein Drittel aus den letzten fünf Jahren.

Bleibt zum Schluß – wie heutzutage leider üblicherweise nötig – dem Ärger Luft zu verschaffen über den unverschämten hohen Preis von DM 128. – für dieses relativ dünne, einfach aufgemachte Taschenbuch, das nach Aussage des Autors für Studenten gedacht ist. Man forscht beispielsweise vergeblich nach maßstäblichen Strukturbildern, von Stereodarstellungen ganz zu schweigen; durchweg werden lediglich billige Strichzeichnungen angeboten, ein eklatantes Versäumnis in einem strukturchemischen Text. Ein Viertel des Preises wäre angemessen. So bleibt schließlich nur das Klagelied: „Wer soll das bezahlen, wer soll das bestell'n ...?“

Otto Ermer [NB 858]
Institut für Organische Chemie
der Universität Köln

EXAFS: Basic Principles and Data Analysis (Band 9 der Reihe *Inorganic Chemistry Concepts*). Von B. K. Teo. Springer, Berlin 1986. XVIII, 349 S., geb. DM 188.00. – ISBN 3-540-15833-2

Trotz des Aufschwungs in der Röntgen-Spektroskopie (EXAFS), der der Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlung zu verdanken ist, gab es bis jetzt keine leicht zugängliche Einführung in dieses Thema. Das vorliegende Buch soll diese Lücke nun füllen.

Die Strategie des Autors, der sich auf seine große experimentelle und theoretische Erfahrung stützt, ist, den Leser von den Grundprinzipien und der einfachen Analyse zu den fortgeschrittenen Theorien und komplexen Berechnungen zu führen. Dies ist besonders begrüßenswert, da damit sowohl Anfängern als auch Spezialisten eine angemessene Zahl von Einstiegsmöglichkeiten in die Materie geboten wird. Text und Abbildungen sind sehr klar, und die Ableitung der Formeln kann mit minimaler Anstrengung nachvollzogen werden.

Die ersten zwei Kapitel von acht Kapiteln führen in die Eigenschaften von Röntgen-Strahlung und Elektronen, ihre Wechselwirkung mit der Materie sowie in die elementare EXAFS-Theorie und die Datenanalyse ein. Im dritten Kapitel werden die EXAFS-Parameter (Phasenverschiebung, E_0) qualitativ, graphisch dargestellt. Dies ist speziell für Anfänger, die versuchen, ein Gefühl für die Methode zu entwickeln, sehr nützlich. Die zwei darauf folgenden Kapitel stellen die allgemeine Theorie und ihre Verfeinerungen (inklusive L-Kanten), Lebensdauereffekte und insbesondere statische sowie dynamische Unordnungseffekte vor. Die praktische Datenanalyse und die meisten Aspekte des Filterns, der Kurvenanpassung und der Phasen-Information werden durch Kapitel 6 abgedeckt. Hierauf folgt

ein Kapitel über Theoretische Amplituden und die Phasenfunktionen. Das letzte Kapitel gibt einen guten Überblick über Vielfachstreuungseffekte und Bindungswinkelbestimmung. Sieben Anhänge enthalten Information über Kantencharakteristiken, Victoreen-Koeffizienten, Fluoreszenzausbeuten, Streuamplituden und Phasen.

Das Buch hat lediglich zwei Schwachpunkte, die in einer neuen Ausgabe leicht zu beseitigen wären: Es ist bedauerlich, daß experimentelle Aspekte überhaupt nicht erwähnt werden, insbesondere weil das Buch „EXAFS spectroscopy: Techniques and Applications“ (herausgegeben von B. K. Teo und D. Joy, 1981) bereits überholt ist. Speziell dem Anfänger und dem Nichtfachmann sollte Einblick in und Gefühl für Faktoren wie Energieauflösung, Harmonische Kontamination, Beschränkungen von Detektoren usw. gegeben werden, die die Qualität der experimentellen Daten beeinflussen. Auf S. 23 wird versprochen, daß „die Details verschiedener experimenteller Methoden an anderer Stelle diskutiert werden“, jedoch ist „an anderer Stelle“ leider außerhalb dieses Buches. Ein weiterer Nachteil besteht darin, daß die Bibliographie, die mehr Literaturangaben enthält als im Buch referiert sind – an sich ein Pluspunkt –, keinen Hinweis auf die tatsächlich im Buch verwendete Literatur gibt. Ein Vermerk vor jedem Zitat hätte gereicht.

Zum Schluß gibt es eine Kritik, die sich eher an den Verleger als an den Autor wendet. Nur Puristen würden sich über die Verwendung der kürzeren amerikanischen Rechtschreibung ärgern, aber im Zeitalter der fehlerkorrigierenden Textverarbeitungssysteme hätte der Springer-Verlag sicherlich Fehler wie „revolutionalize“ oder „parameterization“ leicht vermeiden können – insbesondere wenn man den Preis des Buches berücksichtigt. Trotz dieser Kleinigkeiten kann man das Buch nicht nur denjenigen, die EXAFS nutzen oder nutzen möchten, sondern auch all jenen Physikern, Chemikern oder Biochemikern sehr empfehlen, die ein Nachschlagewerk suchen, das ihnen ein Gefühl für diese Methode, ihre Möglichkeiten und Beschränkungen gibt.

M. H. J. Koch [NB 808]
EMBL Außenstelle Hamburg

High Resolution NMR Spectroscopy of Synthetic Polymers in Bulk. Herausgegeben von R. A. Komoroski. VCH Publishers/VCH Verlagsgesellschaft, Deerfield Beach/Weinheim 1986. XI, 379 S., geb. DM 185.00. – ISBN 0-89573-146-0, 3-527-26464-7

Die makroskopischen Eigenschaften von Polymeren sind eng mit ihrer molekularen Struktur und Dynamik verknüpft. Deshalb interessiert vor allem das Verhalten der Makromoleküle im festen Zustand. Neben glasig erstarrten Polymeren ist dabei auch an Elastomere zu denken, bei denen in Netzwerken die Polymerketten flüssigkeitsähnliche Beweglichkeit erreichen können.

Die magnetische Kernresonanz-Spektroskopie (NMR), die bei der Strukturaufklärung von Stoffen in flüssiger oder gelöster Form heute eine so herausragende Rolle spielt, war in der Vergangenheit in ihrer Anwendung auf feste Polymere stark eingeschränkt, da in *Festkörpern* infolge der dipolaren Kopplung nur schlecht aufgelöste Spektren mit breiten Signalen erhältlich waren. In den letzten zehn Jahren aber ist es gelungen, verschiedene hochselektive Verfahren zu entwickeln, die in vielfältiger Weise auf Polymere angewendet werden können. Die wichtigste Methode ist zweifelsohne das sogenannte CP-MAS-Verfahren, bei dem durch Kreuzpolarisation (cross polarization, CP), Protonenentkopplung sowie Rotation der Probe um den „magischen“ Winkel (magic angle spinning, MAS)