

oxycarbazomycin B **4**. Wegen des glatteren Verlaufs der Iminoquinon-Cyclisierung ist dieser Weg zu den aromatisierten Carbazolen viel besser (48% Gesamtausbeute an **4**) als die in Schema 1 beschriebene direkte oxidative Cyclisierung des komplexiertenamins **3a** (28% Ausbeute). Unter Ausnutzung der Schutzgruppenfunktion der Tricarbonylisen-Einheit für das Dien sollten sich Michael-Additionen und Cycloadditionen am Iminoquinon durchführen lassen.

Um abschließend die Nützlichkeit dieser Reaktionen für Alkaloid-Synthesen zu demonstrieren, unternahmen wir die erste Totalsynthese des Antibiotikums Carbazomycin A **11** (Schema 3). Das benötigte Amin **9** wurde aus 2,3-Dimethylphenol in acht Stufen hergestellt (28% Gesamtausbeute). Die anschließende Verknüpfung mit **1a**⁶ zum Komplex **10** (84% Ausbeute) und seine Cyclisierung mit hochaktivem Mangandioxid^[7] (25% Ausbeute) lieferte Carbazomycin A **11**, dessen spektrale Daten (UV, IR, ¹H-NMR, ¹³C-NMR) vollständig mit denen des Naturstoffes übereinstimmen^[6]. Die Isolierung des metallierten Iminoquinons **12** als Nebenprodukt in 17% Ausbeute deutet an, daß sich die Iminoquinon-Cyclisierung auch zur Synthese von **11** eignet.

Eingegangen am 16. September 1988 [Z 2969]

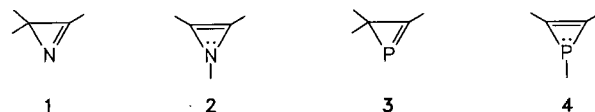
- [1] A. J. Pearson, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 463; A. J. Pearson in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon, Oxford 1982, Kap. 58, S. 939.
- [2] L. A. P. Kane-Maguire, C. A. Mansfield, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 540.
- [3] A. J. Birch, A. J. Liepa, G. R. Stephenson, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3565.
- [4] A. J. Birch, K. B. Chamberlain, D. J. Thompson, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1973**, 1900; A. J. Pearson, M. Chandler, *ibid.* **1982**, 2641.
- [5] D. P. Chakraborty, *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.* **34** (1977) 299.
- [6] K. Sakano, K. Ishimaru, S. Nakamura, *J. Antibiot.* **33** (1980) 683; K. Sakano, S. Nakamura, *ibid.* **33** (1980) 961; M. Kaneda, K. Sakano, S. Nakamura, Y. Kushi, Y. Iitaka, *Heterocycles* **15** (1981) 993.
- [7] A. J. Fatiadi, *Synthesis* **1976**, 65.
- [8] U. Pindur, L. Pfeuffer, *Heterocycles* **26** (1987) 325.
- [9] E. Keinan, Y. Mazur, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 1020; C. W. Ong, A. J. Pearson, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 2349.
- [10] D. B. Grotjahn, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 2091.
- [11] **5**: Monoklin, $P2_1/c$, $a = 10.105(1)$, $b = 13.336(2)$, $c = 12.297(2)$ Å, $\beta = 96.27(1)^\circ$, $V = 1647.3(4)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.485$ g cm⁻³, $\mu = 9.30$ cm⁻¹; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator); $3^\circ \leq 2\theta \leq 45^\circ$; 2915 unabhängige Reflexe, davon 2572 mit $F_0 \geq 4\sigma(F)$, $R = 0.037$, $R_w = 0.045$ [12].
- [12] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53429, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [13] Aktives Mangandioxid (Merck-Schuchardt, Artikel 805958).
- [14] **7a**: Triklin, $P\bar{1}$, $a = 7.697(4)$, $b = 9.305(5)$, $c = 11.467(6)$ Å, $\alpha = 107.92(4)$, $\beta = 100.53(4)$, $\gamma = 100.32(4)^\circ$, $V = 743.5(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.58$ g cm⁻³; $\mu = 10.3$ cm⁻¹; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator); $3^\circ \leq 2\theta \leq 52^\circ$; 2390 unabhängige Reflexe, davon 2073 mit $F_0 \geq 4\sigma(F)$, $R = 0.053$, $R_w = 0.051$ [12].
- [15] H.-J. Teuber, G. Staiger, *Chem. Ber.* **87** (1954) 1251.

2-Chlor-2H-phosphiren/1-Chlor-1H-phosphiren-Isomerisierung durch [1,3]-Chlorverschiebung**

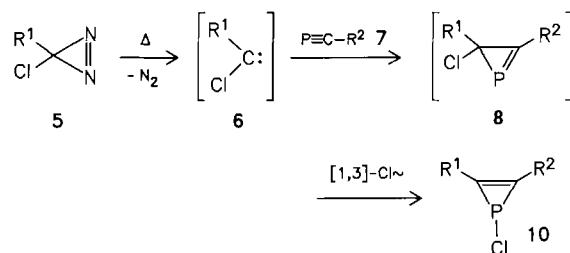
Von Oliver Wagner, Michael Ehle und Manfred Regitz*

2H-Azirine **1** sind stabil und nützliche Bausteine in der Heterocyclensynthese^[1]. Im Gegensatz dazu sind die 1H-

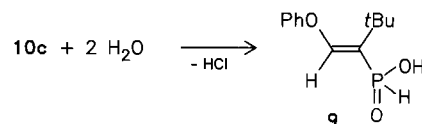
Azirine **2** antiaromatisch und kurzlebig, so daß sie bisher nur durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnten^[2]. Das Energiegefälle zwischen den beiden Azirinsystemen gibt sich auch in einseitigen Isomerisierungen (**2** → **1**) deutlich zu erkennen^[3]. Gerade umgekehrte Verhältnisse fanden wir nun bei ungesättigten Dreiringssystemen mit Phosphor als Heteroatom: 2H-Phosphirene **3**^[4] gehen durch Substituentenverschiebung von Kohlenstoff zu Phosphor in 1H-Phosphirene **4**^[5] über.



Erzeugt man Chlorcarbene **6** durch thermische N₂-Abspaltung aus Diazirinen **5** in Gegenwart von Phosphaalkenen **7**^[7], so erhält man nach destillativer Aufarbeitung die 1-Chlor-1H-phosphirene **10** als stabile, farblose Öle^[13].



Ihre Konstitution ist durch Elementaranalysen, die relative Hochfeldlage der ³¹P-NMR-Signale sowie das Auftreten zweier für olefinische Dreiringkohlenstoffkerne charakteristischer ¹³C-NMR-Signale abgesichert (Tabelle 1). Die Konstitution von **10c** ist zusätzlich durch das Ergebnis der Hydrolyse in wasserhaltigem Ether belegt, die unter Ringöffnung und Spaltung der P-Cl-Bindung zur Vinylphosphonigsäure **9** führt [farblose Kristalle, $F_p = 87^\circ\text{C}$; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2900$ (POH), 2400 cm⁻¹ (PH); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.39$ (s, 9H, *t*Bu), 7.21 (m, 6H, Phenyl- und Olefin-H), 7.35 (d, $^1J_{\text{PH}} = 568$ Hz, PH), 9.88 (br., 1H, POH); ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 29.8$ [d, $^3J_{\text{PC}} = 4.5$ Hz, C(CH₃)₃], 34.2 [d, $^2J_{\text{PC}} = 6.9$ Hz, C(CH₃)₃], 119.5 (d, $^1J_{\text{PC}} = 125.8$ Hz, C*t*Bu), 153.9 (d, $^2J_{\text{PC}} = 31.3$ Hz, COPh); ³¹P-NMR (CDCl₃): $\delta = 29.2$].



Als Primärprodukte der bisher unbekannten intermolekularen Carbenaddition an P-C-Dreifachbindungen^[8,9] sind nur die 2-Chlor-2H-phosphirene **8** denkbar; diese sind aber wegen einer schnellen [1,3]-Chlorverschiebung zu **10** nicht isolierbar. Die Auflösung der P-C-Doppelbindung von **8** zugunsten der C-C-Doppelbindung in **10** ist nur einsichtig, wenn letztere keinen antiaromatischen Charakter haben. Dies wiederum setzt voraus, daß sich das Halogen nicht in der Dreiringebene befindet^[10].

Der Chlorsubstituent in **10** ist leicht nucleophil austauschbar. Reaktionen von **10a** mit einer Reihe von Nucleo-

[*] Prof. Dr. M. Regitz, Dipl.-Chem. O. Wagner, M. Ehle
Fachbereich Chemie der Universität
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

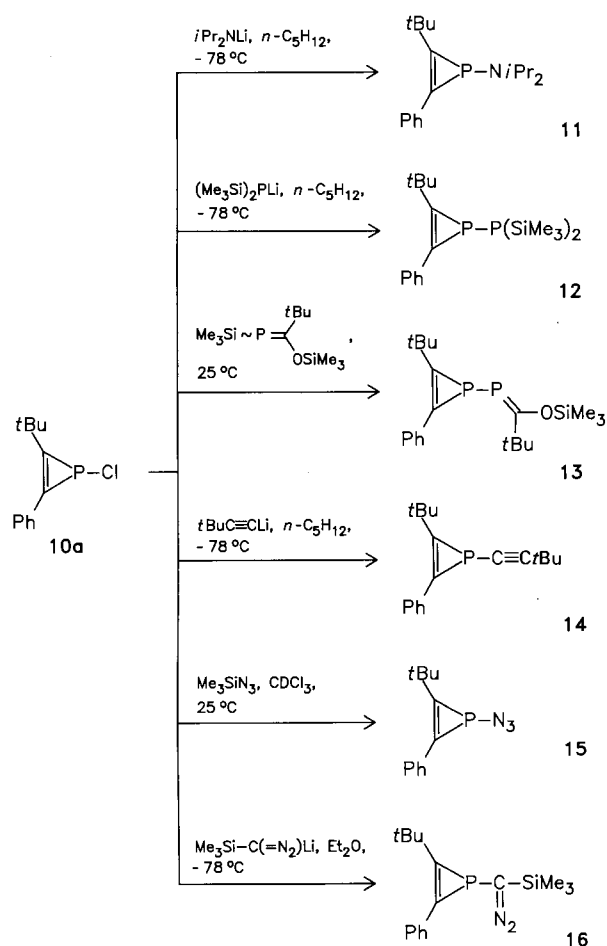
[**] Phosphorverbindungen ungewöhnlicher Koordination, 33. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Landesregierung von Rheinland-Pfalz gefördert. - 32. Mitteilung: F. Zurmühlen, M. Regitz, *New J. Chem.* **1988**, im Druck.

Tabelle 1. Reaktionsbedingungen der Synthese, Siedepunkte, Ausbeuten und NMR-Daten der 1-Chlor-1H-phosphirene 10a–g.

Edukte	Pro- dukt	R ¹ (aus 5)	R ² (aus 7)	Reaktionsbe- dingungen [a]	Kp [°C] [b]/ p [mbar]	Ausb. [%]	δ(³¹ P) [c]	δ(¹³ C) (¹ J(P,C) [Hz]) [d] R ¹ -C R ² -C
5a, 7a	10a	Ph	<i>t</i> Bu	—, 30 min, 80°C	150/10 ⁻²	63	–73.4	132.6 (69.4) 148.8 (70.6)
5b, 7a	10b	<i>t</i> Bu	<i>t</i> Bu	—, 30 min, 150°C	120/10 ⁻²	33	–67.2	145.6 (67.6)
5c, 7a	10c	PhO	<i>t</i> Bu	—, 48 h, 25°C	150/10 ⁻²	40	–32.9	148.6 (78.8) 119.9 (53.2)
5d, 7a	10d	MeO	<i>t</i> Bu	—, 48 h, 25°C	60/10 ⁻²	35	–35.8	151.3 (75.2) 117.5 (54.9)
5a, 7b	10e	Ph	1-Adamantyl	Benzol, 1 h, 90°C	180/10 ⁻²	24	–77.6	133.2 (64.0) 147.6 (68.9)
5a, 7c	10f	Ph	C(Me) ₂ Et	(Me ₃ Si) ₂ O, 1.5 h, 90°C	150/10 ⁻²	39	–75.5	134.8 (63.9) 148.4 (70.5)
5c, 7c	10g	PhO	C(Me) ₂ Et	(Me ₃ Si) ₂ O, 100 h, 25°C	150/10 ⁻²	26	–28.8	—

[a] 10a–d werden in einem 10fachen Überschuß von 7a hergestellt; bei 10f, g dient das aus der Synthese des Phosphalkins stammende Hexamethyldisiloxan als Solvens. Die unterschiedlichen Reaktionstemperaturen werden durch die Zersetzungstemperaturen der Diazirine 5 bestimmt. [b] Ofentemperatur bei der Kugelrohrdestillation. [c] CDCl₃, 85proz. H₃PO₄ (extern), 80.8 MHz. [d] CDCl₃, TMS (intern), 50.2 MHz.

philen (Schema 1) – teils bei 25, teils bei –78°C – führten zu einer breiten Palette neuer funktionalisierter 1H-Phosphirene (11–16); sie sind wie 10a–g hydrolyseempfindlich.



Schema 1. Nucleophile Substitutionen an 10a. Für Daten der Produkte siehe Tabelle 2.

Daß der ungesättigte Dreiring von 10a bei allen Substitutionsreaktionen erhalten bleibt, zeigen schon die Lagen der ³¹P- und ¹³C-NMR-Signale der Produkte (Tabelle 2), die mit denen der Signale von 10 vergleichbar sind. Die Untersuchung der Reaktivität von 11–16 wird zeigen, ob solchen Verbindungen ein ähnliches Synthesepotential zukommt wie entsprechend substituierten Cyclopropenen.

Tabelle 2. Einige physikalische Daten der 1H-Phosphirene 11–16 [a].

11: Farbloses Öl, Kp=150°C/10⁻²mbar; ¹H-NMR: δ=1.13 [d, ³J(H,H)=7.5 Hz, 12H, CH(CH₃)₂], 1.38 (s, 9H, *t*Bu), 3.15 [m, 2H, CH(CH₃)₂]; ¹³C-NMR: δ=23.9 [d, ³J(P,C)=7.3 Hz, CH(CH₃)₂], 24.0 [d, ³J(P,C)=6.2 Hz, CH(CH₃)₂], 29.9 [s, C(CH₃)₃], 34.1 [d, ²J(P,C)=6.4 Hz, C(CH₃)₃], 43.2 [d, ²J(P,C)=5.7 Hz, CH(CH₃)₂], 130.8 (d, ¹J(P,C)=48.2 Hz, =CPh), 149.5 (d, ¹J(P,C)=58.6 Hz, =C*t*Bu); ³¹P-NMR: δ=–127.2

12: Farbloses Öl, Kp=180°C/10⁻²mbar; ¹³C-NMR (C₆D₆): δ=2.5, 2.7 [jeweils d, jeweils ²J(P,C)=2.8 Hz, Si(CH₃)₃], 29.5 [s, C(CH₃)₃], 34.4 [d, ²J(P,C)=5.2 Hz, C(CH₃)₃], 116.2 (d, ¹J(P,C)=47.7 Hz, =CPh), 48.2 (d, ¹J(P,C)=47.4 Hz, =C*t*Bu); ³¹P-NMR: δ=–167.2, –172.6 (jeweils d, jeweils ¹J(P,P)=261 Hz)

13 (E-Isomer): Gelbes Pulver, Fp=49°C; ¹H-NMR (C₆D₆): δ=0.69 (d, ³J(P,H)=1.4 Hz, 9H, Si(CH₃)₃), 1.35 (d, ⁴J(P,H)=1.8 Hz, 9H, *t*Bu an Phosphalkeneinheit), 1.48 (s, 9H, *t*Bu am Ring); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ=1.59 [d, ⁴J(P,C)=10.4 Hz, Si(CH₃)₃], 29.5 [d, ³J(P,C)=8.6 Hz, C(CH₃)₃ an Phosphalkeneinheit], 29.6 [s, C(CH₃)₃ am Ring], 34.2 [d, ²J(P,C)=6.1 Hz, C(CH₃)₃ am Ring], 44.5 [d, ²J(P,C)=18.8 Hz, C(CH₃)₃ an Phosphalkeneinheit], 112.9 (dd, ¹J(P,C)=44.9, ²J(P,C)=6.1 Hz, =CPh), 131.1 (dd, ¹J(P,C)=52.3, ²J(P,C)=3.7 Hz, =C*t*Bu), 226.2 (dd, ¹J(P,C)=83.4, ²J(P,C)=6.6 Hz, P=C); ³¹P-NMR: δ=166.7, –176.8 (jeweils d, jeweils ¹J(P,P)=263.5 Hz)

14: Farbloses Öl, Kp=120°C/10⁻²mbar; IR: ν=2160 cm⁻¹ (C≡C); ¹H-NMR: δ=1.08 (s, 9H, *t*Bu an Acetyleneinheit), 1.42 (s, 9H, *t*Bu am Ring); ¹³C-NMR: δ=27.9 [s, C(CH₃)₃ an Acetyleneinheit], 29.4, 30.9 [jeweils s, jeweils C(CH₃)₃], 34.3 [d, ²J(P,C)=6.9 Hz, C(CH₃)₃ am Ring], 83.8 (d, ¹J(P,C)=110.2 Hz, P–C≡C), 96.9 (d, ²J(P,C)=20.6 Hz, P–C≡C), 116.2 (d, ¹J(P,C)=43.1 Hz, =CPh), 133.5 (d, ¹J(P,C)=49.1 Hz, =C*t*Bu); ³¹P-NMR: δ=–228

15: Farbloses Öl, nicht destilliert; IR: ν=2090 cm⁻¹ (N₃); ¹³C-NMR: δ=29.4 [s, C(CH₃)₃], 33.5 [d, ²J(P,C)=6.2 Hz, C(CH₃)₃], 130.5 (d, ¹J(P,C)=66.3 Hz, =CPh), 146.6 (d, ¹J(P,C)=62.8 Hz, =C*t*Bu); ³¹P-NMR: δ=–106.7

16: Gelbes Öl, nicht destilliert; IR: ν=2040 cm⁻¹ (C=N₂); ¹H-NMR (C₆D₆): δ=0.27 (s, 9H, Si(CH₃)₃), 1.39 (s, 9H, *t*Bu); ¹³C-NMR (C₆D₆): δ=–1.1 [d, ³J(P,C)=3.0 Hz, Si(CH₃)₃], 29.1 [s, C(CH₃)₃], 30.3 (d, ¹J(P,C)=63.5 Hz, P–C=N₂), 32.8 [d, ²J(P,C)=6.5 Hz, C(CH₃)₃], 120.6 (d, ¹J(P,C)=48.9 Hz, =CPh), 138.4 (d, ¹J(P,C)=56.2 Hz, =C*t*Bu); ³¹P-NMR (C₆D₆): δ=–178.8

[a] IR-Spektren als Film, ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektren mit 200 MHz-Gerät in CDCl₃ [TMS (int.) bzw. 85proz. H₃PO₄ (ext.)], falls nichts anderes angegeben ist. Die Kp-Angaben ergeben sich aus Kugelrohrdestillationen.

Arbeitsvorschrift

10a: Die Lösung von 0.48 g (2.5 mmol) 5a [6] in 7a im Überschuß (2.0 g, 20 mmol) [7] wird in einem Druck-Schlenkrohr (Schutzschild) 30 min auf 80°C erhitzt. Die tiefbraune Reaktionslösung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, der Überdruck ausgeglichen, nicht umgesetztes 7a bei 25°C/10⁻² mbar abgezogen (und in einer Kühlfalle bei –200°C zurückgewonnen) und der Rückstand durch Kugelrohrdestillation [150°C (Ofentemperatur)/10⁻² mbar] gereinigt. Ausbeute: 0.36 g (63%) farbloses Öl.

13: Die Lösung von 0.45 g (2.0 mmol) 10a in (2,2-Dimethyl-1-trimethylsiloxy-1-propylen)trimethylsilylphosphan [11] im Überschuß wird 6 h bei Raumtemperatur gerührt (³¹P-NMR-Kontrolle; die Rohlösung enthält die E/Z-Isomere im Verhältnis 5:1) [12]. Nach Zugabe von 3 mL Pentan und Kühlen auf –78°C fällt (E)-13 aus. Ausbeute: 0.37 g (49%) gelbes, amorphes Pulver, Fp=49°C.

Eingegangen am 19. August 1988 [Z 2933]

CAS-Registry-Nummern:

(Me₃Si)₂PLi: 59624-91-8 / Me₃SiP=C(rBu)OSiMe₃: 78114-26-8 / rBuC≡CLi: 37892-71-0 / Me₃SiN₃: 4648-54-8 / Me₃SiC(N₃)Li: 84645-45-4 / **5a**: 4460-46-2 / **5b**: 4900-03-2 / **5c**: 82849-43-2 / **5d**: 4222-27-9 / **7a**: 78129-68-7 / **7b**: 101055-70-3 / **7c**: 117972-60-8 / **10a**: 118398-71-3 / **10b**: 118398-72-4 / **10c**: 118398-73-5 / **10d**: 118398-74-6 / **10e**: 118398-75-7 / **10f**: 118398-76-8 / **10g**: 118398-77-9 / **11**: 118398-78-0 / **12**: 118398-79-1 / **13**: 118398-80-4 / **14**: 118398-81-5 / **15**: 118398-82-6 / **16**: 118398-83-7.

- [1] A. Padwa, A. D. Woulhouse in A. R. Katritzky, C. W. Rees (Hrsg.): *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 7, Pergamon, Oxford 1984, S. 47 ff.
- [2] M. Regitz, B. Arnold, D. Danion, H. Schubert, G. Fusser, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 90 (1981) 615.
- [3] Vgl. [1], S. 87.
- [4] Eine Verbindung vom Typ **3** ist erst seit kurzem bekannt: O. Wagner, G. Maas, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1328; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1257.
- [5] Isomere des Typs **4** mit Alkyl- und Arylsubstituenten am Phosphor sind länger bekannt: F. Mathey, *Angew. Chem.* 99 (1987) 285; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 275, zit. Lit.
- [6] **5a**: A. Padwa, M. J. Pulwer, T. J. Blacklock, *Org. Synth.* 60 (1981) 54; **5b**: W. H. Graham, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 4396; **5c**: R. A. Moss, L. A. Perez, J. Wlostowska, W. Guo, K. Krogh-Jespersen, *J. Org. Chem.*

47 (1982) 4177; **5d**: N. P. Smith, J. D. R. Stevens, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1979, 1298.

- [7] **7a**: G. Becker, G. Gresser, W. Uhl, *Z. Naturforsch. B36* (1981) 16; verbesserte Synthese: W. Rösch, U. Hees, M. Regitz, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1645; **7b**: T. Allspach, M. Regitz, G. Becker, W. Becker, *Synthesis* 1986, 31; **7c**: W. Rösch, U. Vogelbacher, T. Allspach, M. Regitz, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 39.
- [8] Intramolekularer Ringschluß von Phosphaalkenylcarbenen siehe [4].
- [9] Addition eines Silandiyls an Phosphaalkine: A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* 99 (1987) 806; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 776; Addition eines Germandiyls an **7a**: A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 753.
- [10] Für den *P*-Phenylrest in 1,2,3-Triphenyl-1*H*-phosphiren ist dies durch Kristallstrukturanalyse belegt: A. Marinetti, F. Mathey, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 45.
- [11] G. Becker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 430 (1977) 66.
- [12] Zur Konfigurationszuordnung siehe G. Becker, M. Rössler, W. Uhl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 473 (1981) 7; weitere Beispiele siehe Zitate für **7b** und **7c** in [7].
- [13] Anmerkung bei der Korrektur (30. Dezember 1988): (1-Chlor-2,3-diphenyl-1*H*-phosphiren)pentacarbonylwolfram wurde kürzlich unabhängig von uns synthetisiert. Beim Ablösen des Metalls wird allerdings das erwartete Chlorphosphiren zu Bis(2,3-diphenyl-1*H*-phosphiren-1-yl)ether hydrolysiert: B. Dechamps, F. Mathey, *New J. Chem.* 1989, im Druck.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 10 1161, D-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers und die zur Entwicklung dieser Kraft geeigneten Maschinen. Von S. Carnot. Vieweg, Braunschweig/Wiesbaden 1988. LXIV, 144 S., geb. DM 98.00. – ISBN 3-528-08542-8

Thermodynamik, gekonnt angewandt, ist ein sehr nützliches Werkzeug für die Planung von chemischen und anderen Anlagen, sie ist und bleibt eine wirksame und zuverlässige Hilfe beim Erschließen neuer und beim Vertiefen bestehender Gebiete im weiten Bereich der Natur- und Ingenieurwissenschaften. Zu den Werken, die am Anfang der Thermodynamik stehen, gehört Carnots „Réflexions sur la Puissance Motrice du Feu“. Es wurde von Ostwald in die „Klassiker der exakten Wissenschaften“ aufgenommen und von ihm selbst mit obigem Titel übersetzt. Jetzt erscheint das Werk neu, erweitert um ein Vorwort, eine Einführung und Erläuterungen zum Text von R. Fox.

Carnots Buch verdient auch heute unser Interesse. Einmal ist es ein wesentlicher Beitrag zur Entstehung der

Thermodynamik, dann verdeutlicht es, wie ein kluger Kopf mit den Vorstellungen seiner Zeit und mit den zum Teil widersprüchlichen experimentellen Ergebnissen umgeht, wie er abwägt. Schließlich zeigt es die der Dampfmaschine zugrundeliegenden Prinzipien auf.

„Das Studium dieser Maschine ist von höchstem Interesse, denn ihre Wichtigkeit ist ungeheuer und ihre Anwendung steigert sich von Tag zu Tag“. Carnots Einleitung zu seinem Buch könnte heute als Vorbild für die Begründung zu einem Forschungsantrag für irgendein „aktuelles Projekt“ dienen, manches überzeugende Argument kann direkt übernommen werden. Dabei dürfte das Buch auf die Entwicklung der Dampfmaschine zu seiner Zeit kaum Einfluß gehabt haben. Es richtete sich vorzugsweise an Ingenieure, aber für sie waren Carnots Überlegungen nicht konkret genug. Den rechten Weg konnten sie auch so letztlich kaum verfehlen, denn Wirtschaftlichkeit und guter Wirkungsgrad waren damals nicht zu trennen.

Zur Herleitung eines Modellprozesses für die Wirkungsweise der Dampfmaschine ging Carnot von der Vorstellung eines Wärmestoffes aus (nicht der Wärmebegriff im heutigen Sinne!), der die Tendenz hat, sich zu niedrigen Temperaturen hin ins Gleichgewicht zu setzen, und der dabei Volumenarbeit leisten kann. Er behandelt die isotherme Expansion und Kompression für ideale Gase eingehend, ohne daß dabei die Konstanz der inneren Energie angesprochen wird. (Für den Gay-Lussacschen Versuch bietet er Deutungen an, die mit der Wärmestofftheorie nicht im Widerspruch stehen.) Auch die Kompression ohne Austausch von „Wärmestoff“ (adiabatische Kompression) wird diskutiert, ebenso $C_p - C_v = R$ und der Zusammenhang $\kappa = C_p/C_v$ mit der Gasart. Als sehr wichtig wird von ihm angesehen, daß der als thermodynamisch optimal erkannte Kreisprozeß mit den beiden Wärmebädern, der seinen Namen trägt, nicht vom Arbeitsmedium abhängt. Überlegungen zur Verbesserung des Wirkungsgrades führen ihn bis zum Verbrennungsmotor.