

Welche experimentellen Daten standen *Carnot* zur Verfügung? Die Kenntnis des Verhaltens von Zwei-Phasen-Systemen war eher qualitativ, die Frage, wie stark die spezifischen Wärmen der Gase und auch des Wasserdampfs von Temperatur und Volumen abhängen, war nicht eindeutig geklärt. Messungen an Dampfmaschinen waren meist sehr ungenau. *Carnot* hat sich jedoch immer wieder bemüht, quantitative Zusammenhänge zwischen Modell und Wirklichkeit herzustellen, und dabei Versuchsergebnisse sehr gewissenhaft (vielleicht zu gewissenhaft?) berücksichtigt.

Warum hat *Carnot* die Hauptsätze der Thermodynamik nicht aufgeschrieben? Er kannte den Ausdruck für die Volumenarbeit (einschließlich Dimension!), die Gleichung für das ideale Gas und den Gay-Lussacschen Versuch. Über diese Frage ist viel spekuliert worden, öfter natürlich mit dem „Wissen dessen, der vom Rathaus kommt“. Es ist beeindruckend, wie sorgfältig *Carnot* mit Kenntnissen und Vorstellungen seiner Zeit umgeht. Zum Erlebnis, zu einem Lehrstück dafür, wie neue Erkenntnisse vorbereitet werden, wie sie entstehen können, wird das Buch, wenn man sieht, wo für ihn – bedingt durch seine Voraussetzungen – die Schwierigkeiten lagen. *Carnots* Aufzeichnungen im Anhang des Buches weisen dann auch auf seine Zweifel an der Wärmestoff-Vorstellung hin.

Dieses Buch kann jedem, der sich für die Entwicklung einer Wissenschaft interessiert, ganz besonders empfohlen werden. Die Erläuterungen von *R. Fox* liefern ein sehr gutes Bild des Umfeldes, in dem *Carnot* gewirkt hat. Sie sind mit viel Verständnis, auch für Leser, die der Dampfmaschine oder der Thermodynamik ferner stehen, verfaßt.

Heinz Gg. Wagner [NB 950]
Institut für Physikalische Chemie
der Universität Göttingen

Silicon Reagents in Organic Synthesis. Reihe: Best Synthetic Methods. Von *E. Colvin*. Academic Press, New York 1988. XXII, 147 S., geb. £ 27.00. – ISBN 0-12-182560-4

Über die neue Serie „Best Synthetic Methods“ ist bereits berichtet worden^[*]. Nun ist der vierte, mit 140 Textseiten recht dünne Band erschienen, der sich mit Silicium als Schlüsselement in organischen Synthesen beschäftigt. Der Autor, *E. Colvin*, hat vor einigen Jahren schon mit seiner vorzüglichen Monographie („Silicon in Organic Synthesis“, Butterworth, London 1981) auf diesem Gebiet Maßstäbe gesetzt.

Der dort bewährten Gliederung folgt auch der jetzt erschienene Band: Einer allgemeinen Einführung in die Chemie von Siliciumverbindungen schließen sich charakteristische Beispiele der Stoffklassen und Reaktionstypen an (z. B. Vinylsilane, Allylsilane, Silyl-Anionen, Silylenol-ether, Peterson-Olefinition usw.). Sehr nützlich sind die Zusammenstellungen einschlägiger Übersichtsartikel sowie der Hinweis auf die Vertreiber von siliciumorganischen Zwischenprodukten; allerdings geschieht beides aus angelsächsischem Blickwinkel, so daß beispielsweise der Houben-Weyl-Band über Silicium in der Liste fehlt.

Bei den einzelnen Stoffklassen werden neben einführenden Schemata zu Synthese und Reaktivität vor allem Arbeitsvorschriften für viele charakteristische Umsetzungen angegeben; ein Block mit Literaturzitaten schließt jedes Kapitel ab. Im letzten Abschnitt des Buches ist aufgeführt, welche Verbindungen und Synthesen bereits in anderen

Sammelwerken (z. B. „Organic Syntheses“) mit ausführlicher Vorschrift zu finden sind. Es wäre allerdings sinnvoller gewesen, diese Hinweise in die vorherigen Kapitel zu integrieren.

Die Frage ist, wem dieses verhältnismäßig preiswerte Büchlein nützen soll. Man erhält zwar beim Durchblättern die eine oder andere Anregung, aber zum Verständnis helfen Einsteigern die älteren Monographien sicher mehr. Die auf diesem Gebiet Erfahreneren werden dagegen bereits ihre eigene Vorschriftensammlung besitzen, so daß das Charakteristikum dieser Serie – die mehr oder weniger ausführliche Beschreibung von Synthesen – auch für diese Gruppe kaum zusätzlichen Gewinn bedeuten wird. Eine derartige elementorientierte Methodenzusammenstellung hilft sicher wenig bei der Suche nach der *besten Methode* für ein präparatives Problem. „Best Synthetic Procedures“ wäre vielleicht ein weniger irreführender Titel für die ganze Serie.

Hans-Ulrich Reißig [NB 918]
Institut für Organische Chemie
der Technischen Hochschule Darmstadt

Electron Nuclear Double Resonance Spectroscopy of Radicals in Solution. Von *H. Kurreck, B. Kirste* und *W. Lubitz*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York 1988. XII, 374 S., geb. DM 148.00. – ISBN 3-527-26791-3/0-89573-324-2

Die vorliegende Monographie über Anwendungen der ENDOR(Electron Nuclear Double Resonance)-Spektroskopie bei der Untersuchung freier Radikale in Lösung in der Organischen Chemie und Biologie wurde von anerkannten Fachleuten verfaßt und schließt eine Lücke auf dem Büchermarkt.

Seit etwa 25 Jahren sind ESR-Spektrometer kommerziell erhältlich und stehen dem Organischen Chemiker als Routinegeräte zur Untersuchung freier Radikale in Lösung zur Verfügung. Zur Vereinfachung komplexer ESR-Spektren wurde schon vor mehr als 30 Jahren die ENDOR-Spektroskopie entwickelt. Diese Technik war jedoch aufwendig und wurde nur in speziellen Fällen angewendet. Seit einigen Jahren sind nun ENDOR-Geräte auf dem Markt erhältlich, so daß diese Methode auch dem Routinegeräte nutzenden Organischen Chemiker zugänglich geworden ist. Es ist deshalb zu erwarten, daß sie in Zukunft verstärkt eingesetzt werden wird, insbesondere beim Studium von Radikalen mit zahlreichen koppelnden Kernen, deren ESR-Spektren nicht oder zumindest nicht eindeutig interpretierbar sind.

Das Buch wendet sich an zwei Leserkreise. Es trägt zum einen den Wünschen eines Lesers Rechnung, der sich über die Anwendungsmöglichkeiten der ENDOR-Technik in Organischer und Biologischer Chemie informieren will. Zum anderen bietet es dem Fachmann eine Übersicht über die bisherigen Resultate. Die Gliederung des Buches entspricht diesen Zielen.

Die Einleitung erläutert für den Nichtspezialisten in knapper und allgemeinverständlicher Form die wesentlichen Grundlagen. Es folgen zwei ausführlichere Kapitel über die Prinzipien und theoretischen Aspekte der Methode, wobei das erste sich mehr an den Organischen Chemiker und das zweite – verfaßt unter Mithilfe eines Physikers (Dr. *Plato*, Freie Universität Berlin) – mehr an den Spektroskopiker wendet. Das vierte Kapitel, das den Grundlagen der ENDOR-Spektroskopie von Heterokernen gewidmet ist, schließt den allgemeinen Teil des Buches ab.

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 99 (1987) 377.

Im fünften Kapitel werden ENDOR-spektroskopische Resultate für eine Reihe von Radikaltypen in Lösung systematisch behandelt, geordnet nach der Art des Zentralatoms. Es ist eine übersichtliche und kritische Zusammenfassung der Ergebnisse; zahlreiche Literaturzitate helfen dem interessierten Leser weiter. Das letzte Drittel des Buches umfaßt vier Kapitel, in denen spezielle Anwendungen der ENDOR-Spektroskopie besprochen werden: Untersuchungen von intramolekularen dynamischen Prozessen, von freien Radikalen in Flüssigkristallen, von organischen Multispinsystemen und von biologischen Systemen.

Das Buch wird sicherlich ein unentbehrlicher Bestandteil jeder Bibliothek werden, die einen Überblick über die Anwendungen spektroskopischer Methoden in der Organischen Chemie geben will. Es versteht sich nicht als Alternative, sondern als Ergänzung zu einer Monographie über die ESR-Spektroskopie freier Radikale in Lösung. Es wäre daher begrüßenswert, wenn auch zu diesem Thema ein neues umfassendes Werk erscheinen würde – beispielsweise eine Neubearbeitung des Standardwerkes aus dem Jahr 1970 von Scheffler und Stegmann. Derzeit bleibt jemandem, der sich für die ESR-Spektroskopie freier Radikale in Lösung interessiert, sonst nur das umfangreiche Tabellenwerk des Landolt-Börnstein.

Manfred Lehnig [NB 932]

Institut für Organische Chemie
der Universität Dortmund

The Chemistry of Sulphones and Sulfoxides. Herausgegeben von S. Patai, Z. Rappoport und C. Stirling. Wiley, Chichester 1988. XVI, 1210 S., geb. £ 235.00. – ISBN 0-471-91588-2

In der bekannten und verdienstvollen Buchreihe „The Chemistry of Functional Groups“, deren erster Band vor 25 Jahren – bereits von S. Patai – herausgebracht wurde, ist nun erstmals eine umfassende Darstellung der Chemie der Sulfoxide und Sulfone erschienen. Damit ist nicht nur eine Lücke in der Reihe geschlossen, sondern überhaupt einem Mangel abgeholfen worden, da eine neuere Monographie über diese Substanzklassen von diesem Umfang und Anspruch fehlte. Sie war überfällig, denn Sulfoxide und Sulfone nehmen mittlerweile einen bedeutenden und festen Platz im Repertoire der Organischen Chemie ein, wie z. B. die Kapitel 12 und 16 über Sulfinyl-Carbanionen und asymmetrische Synthesen, die Kapitel 13 und 14 über Umlagerungsreaktionen oder Kapitel 22 und 23 über elektrochemische und Elektronentransfer-Reaktionen deutlich erkennen lassen.

Da es den Herausgebern gelungen ist, sehr renommierte Autoren für die einzelnen Kapitel des Bandes zu gewinnen und sie natürlich auch genügend Erfahrung besitzen, um individuelle Beiträge zu einem konsistenten Gesamtwerk zusammenzufügen, nimmt es nicht wunder, daß nun ein vorzügliches Buch vorliegt – regelrecht ein Handbuch und nicht (nur) eine Sammlung von Aufsätzen.

In den ersten sechs Kapiteln werden auf insgesamt 165 Seiten die theoretischen und physikalisch-chemischen sowie – von großem Wert für die Praxis – die Analytik der Sulfoxide und Sulfone behandelt. Dabei ist auch der Chiralität von Sulfoxiden, die für die präparative Chemie von großer Bedeutung ist, ein eigener Abschnitt gewidmet. Es folgen drei umfangreiche Kapitel über die Darstellung offenkettiger Sulfone (K. Schank, 68 S.), Sulfoxide (J. Drabowicz, P. Kielbasiński, M. Mikołajczyk, 146 S.) und der ent-

sprechenden Heterocyclen (U. Zoller, 104 S.), wobei dem Arbeitsgebiet des Autors gemäß die bemerkenswerten dreigliedrigen Ringsysteme besonders ausführlich behandelt werden.

Nach zwei Kapiteln über Substituenteneffekte, Wasserstoffbrücken und Komplexbildung werden dann auf insgesamt 435 Seiten die chemischen Reaktionen behandelt. Für den synthetisch orientierten Organiker sind hierbei besonders die Kapitel von S. Oae und Y. Uchida sowie von G. H. Posner über α -Sulfinyl- und α -Sulfonyl-Carbanionen als wertvolle CC-Verknüpfungsreagentien von Interesse, die sich bei asymmetrischen Synthesen bestens bewährt haben. Auch die Abschnitte über Umlagerungsreaktionen (S. Bravermann, 94 S.) – man denke an die wichtige Pummerer-Reaktion – über Reduktionsreaktionen (J. S. Grossert, 43 S.) mit einer Beschreibung der interessanten Julia-Reaktion zur Darstellung von Carbonylverbindungen aus Sulfonen und über Sulfinyl- und Sulfonyl-Radikale (C. Chatgilialoglu, 34 S.) sind Fundgruben für präparativ nutzbare Reaktionen; im letztgenannten Kapitel findet sich z. B. (ein bißchen versteckt) die für die Cyclophanchemie wichtige SO_2 -Extrusions-Reaktion.

Die sehr zahlreichen Literaturzitate reichen in einzelnen Kapiteln bis 1987, im allgemeinen aber nur bis 1986; eine größere Aktualität ist wegen der langen Produktionszeit ein solchen Buchs wohl nur schwer zu erreichen.

Der vorliegende Band darf selbstverständlich in keiner Bibliothek fehlen. Wegen seiner vorzüglichen Qualität möchte man ihn darüber hinaus auch dem einzelnen Organiker (und nicht nur dem Schwefelchemiker) zur Anschaffung empfehlen, aber der Preis von mehr als 700 DM ist natürlich fast prohibitiv.

Jürgen Voß [NB 947]

Institut für Organische Chemie
der Universität Hamburg

Biomedical Magnetic Resonance Imaging. Principles, Methodology and Applications. Herausgegeben von F. W. Wehrli, D. Shaw und J. B. Kneeland. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York 1988. XVIII, 601 S., geb. DM 195.00. – ISBN 3-527-26701-8/0-89573-349-8

Das Buch beschreibt auf 600 Seiten physikalische Grundlagen, klinische Anwendungen und neuere Entwicklungen (bis 1986) auf dem Gebiet der NMR-Tomographie und der in-vivo-NMR-Spektroskopie. Es ist in 13 Kapitel gegliedert, die von insgesamt 18 erfahrenen Physikern und Medizinern verfaßt wurden.

Im methodischen Teil werden grundlegende Aspekte der magnetischen Kernresonanz sowie der Techniken zur räumlichen Zuordnung von NMR-Signalen vorgestellt. Die entsprechenden Kapitel sind besonders gelungen, da sie nicht einfach klassische Einführungen in die NMR-Spektroskopie wiederholen, sondern stets die besonderen in-vivo-Verhältnisse berücksichtigen. Behandelt werden beispielsweise die räumliche Auflösung, der Bildkontrast, Relaxationsphänomene, die Möglichkeiten paramagnetischer Kontrastreagentien, (schnelle) bildgebende Techniken und Gradientenschaltungen, Techniken zur Wasser-Signalunterdrückung, Effekte der chemischen Verschiebung, die Darstellung von Flußvorgängen, Probleme durch Bewegungen und der Einsatz von Oberflächenpulen. Weitere Abschnitte beschäftigen sich mit spezielleren Themen wie der NMR-Tomographie mit Nicht-Wasserstoffkernen (Fluor, Phosphor, Natrium), der Lokalisationsproblematik