

Zahl der publizierten Hochdruckexperimente stark angestiegen ist. Die Hochdruckchemie entwickelt sich somit von einer speziellen, nur wenigen zugänglichen Arbeitsrichtung zu einer allgemeinen Methode; der Druck erlangt damit als Parameter zur Optimierung von Reaktionsbedingungen eine ähnliche Bedeutung wie z.B. Temperatur und Lösungsmittel.

In 14 Kapiteln beschreiben 15 kompetente Autoren die verschiedenen Teilgebiete, zu denen sie selbst wesentliche Forschungsbeiträge geleistet haben. Nicht berichtet wird über die neuere Entwicklung von Hochdruckapparaturen. Nach einer vom Herausgeber verfaßten Einführung (Kapitel 1, 18 S.), die einen kurzen Abriss über die wichtigsten physikalisch-chemischen Grundlagen des Druckeffektes auf Reaktionen in komprimierten Lösungen gibt, stellt O. Exner im 2. Kapitel (31 S.) empirische Gruppeninkremente zur Berechnung von Molvolumina einer Vielzahl aliphatischer, carbo- und heterocyclischer Verbindungen vor, deren Handhabung ähnlich einfach ist wie die Benson-Inkremente zur Berechnung von Bildungsenthalpien. Mit Hilfe dieser Molvolumina lassen sich leicht die für die Beurteilung des Druckeffektes wichtigen Reaktionsvolumina abschätzen.

Die Kapitel 3 (50 S., S. D. Haman) und 4 (23 S., M. Sasaki, J. Osugi) befassen sich mit dem Druckeffekt auf chemische Gleichgewichte (z.B. bei Konformeren, *cis-trans*-Doppelbindungsisomeren, Ionisierungsreaktionen usw.) sowie auf kinetische Isotopeneffekte, hier besonders mit der Druckabhängigkeit des Tunneleffektes bei Wasserstoff-Transferreaktionen. Die experimentellen Ergebnisse werden hier, soweit vorhanden, mit Modellrechnungen verglichen. Im 5. Kapitel (20 S.) diskutiert T. Asano den Druckeinfluß auf die gehinderte Rotation in Amiden und auf die *cis-trans*-Isomerisierung von N=N-, C=N- und C=C-Bindungen. Als Methode wird hier die dynamische NMR-Spektroskopie bei hohem Druck vorgestellt. Im 6. Kapitel (61 S.), das den pericyclischen Reaktionen gewidmet ist, diskutiert G. Jenner ausführlich die in ihrer Druckabhängigkeit besonders intensiv studierten Diels-Alder-Reaktionen. Aber auch andere Cycloadditionen ([2 + 2]-, [6 + 4]-, [8 + 2]- und 1,3-dipolare Cycloaddition), En-Reaktionen sowie sigmatrope und elektrocyclische Umlagerungen werden besprochen. Dabei steht hier die Frage im Vordergrund, welchen Informationsgehalt Aktivierungs- und Reaktionsvolumen bezüglich des Reaktionsverlaufes haben.

Die Kapitel 7 (34 S., K. R. Brower), 8 (16 S., E. Whalley, W. J. Le Noble) und 9 (29 S., V. M. Zhulin) behandeln den Druckeinfluß auf Anion-, Carbokation- bzw. Radikalreaktionen. In diesen Kapiteln werden unter anderem Säure-Base-Gleichgewichte, Hydrid-Transfer, nucleophile Substitution, Addition und Eliminierung, das Problem des klassischen und nicht-klassischen Norbornyl-Kations, Polymerisationsreaktionen sowie der Zerfall von Azo- und Peresterverbindungen diskutiert. Dabei stehen wiederum mechanistische Fragen im Vordergrund. Der Schwerpunkt der folgenden beiden Kapitel liegt dann auf dem Gebiet der präparativen Organischen Chemie. Im 10. Kapitel (20 S., A. Rahm) werden unter anderem die besonders für synthetische Zwecke interessanten Additionen von Organosilicium- und Organozinnverbindungen an C=C- und C=O-Bindungen bei hohem Druck beschrieben. Unter dem Titel „Synthesis“ gibt J. Jurczak im 11. Kapitel (53 S.) eine eindrucksvolle Übersicht über präparativ wichtige Reaktionen, die nur bei hohem Druck in guten bis sehr guten Ausbeuten ablaufen. Beispiele für Naturstoffsynthesen mit nur bei hohem Druck durchführbaren Schlüsselschritten runden dieses Kapitel ab.

Die Kapitel 12 (23 S., R. Schmidt, H.-D. Brauer) und 13 (46 S., K. Heremans) beschreiben zum einen die Druckabhängigkeit von photophysikalischen und photochemischen

Prozessen (z.B. von „Intersystem-Crossing“, der Desaktivierung angeregter Zustände), zum anderen die Bioorganische Chemie, hier beispielsweise den Druckeffekt auf die Struktur von Proteinen und auf Enzymaktivitäten. Im abschließenden Kapitel 14 (12 S.) zeigt W. J. Le Noble am Beispiel von einigen Carben- und Fragmentierungsreaktionen, welche mechanistischen Rückschlüsse aus Druckeffekten zu ziehen sind.

Bedingt durch die zahlreichen Autoren, die sehr unterschiedliche Fachrichtungen der Chemie – von der Physikalischen Chemie bis hin zur präparativen Organischen Chemie – vertreten, spricht diese Monographie Leser mit sehr unterschiedlichen Interessen an und ist eine Fundgrube der über die Journale der Organischen und Physikalischen Chemie weit verstreuten und somit schwer überschaubaren Literatur. Es werden Literaturzitate bis einschließlich 1986 berücksichtigt. Zu loben ist die Koordination durch den Herausgeber. Dadurch konnte sicherlich eine allzu häufige Wiederholung derselben Phänomene in den einzelnen Kapiteln weitgehend vermieden werden. In einigen Fällen ist es aber recht reizvoll, daß dasselbe Experiment unter verschiedenen Gesichtspunkten diskutiert wird. Bleibt noch die Frage, an wen wendet sich dieses in der Reihe „Studies in Organic Chemistry“ erschienene Buch? In erster Linie sicherlich an den in der Forschung tätigen Chemiker, der schon über Grundkenntnisse in der Hochdruckchemie verfügt und eventuell eigene Hochdruckexperimente plant.

Unverständlich ist der hohe Anschaffungspreis. Es wurden die Manuskripte der Autoren direkt gedruckt, wogegen bei den modernen Methoden der Textverarbeitung nichts einzuwenden ist. Die dadurch erheblich verminderten Herstellungskosten sollten aber den Anschaffungspreis niedrig halten. Der meiner Meinung nach nicht gerechtfertigte, viel zu hohe Preis wird vermutlich leider eine größere Verbreitung dieser auch für den Nichtspezialisten überaus informativen Monographie verhindern.

Frank-Gerrit Klärner [NB 982]

Fakultät für Chemie
der Universität Bochum

Principles of Organometallic Chemistry. 2. Auflage. Von P. Powell. Chapman and Hall, London, New York 1988. XV, 415 S., Broschur, £ 13.95. – ISBN 0-412-27590-2. – Geb. £ 30.00. – ISBN 0-412-27580-5

Wer, wie der Autor dieser Besprechung, zu Beginn der siebziger Jahre Chemie studiert hat und von der noch jungen, sich rasch entwickelnden metallorganischen Chemie fasziniert war, der wird sich an den Vorläufer dieses Buches noch gut erinnern. Die 1968 noch von vier Autoren (G. E. Coates, M. L. H. Green, P. Powell und K. Wade) gezeichnete 1. Auflage und besonders deren 1972 erschienene deutsche Übersetzung war, wollte man nicht zum zweibändigen „Coates“ greifen, eines der wenigen auf die Bedürfnisse von Studenten zugeschnittenen metallorganischen Lehrbücher.

Anders als damals muß sich die Neuauflage an einer erfreulich großen Zahl von Konkurrenten unterschiedlichen Umfangs und unterschiedlicher Zielsetzung messen lassen. Mit der zwanzig Jahre zurückliegenden 1. Auflage hat sie natürlich nicht mehr viel gemeinsam: außer dem Titel fast nur noch die Gliederung. Leider ist das 1. Kapitel („General Survey“) kaum überarbeitet worden. Ein historischer Rückblick von 26 Zeilen, ein Miniabschnitt (11 Zeilen) über physikalische Eigenschaften, eine altmodisch formulierte Übersicht über Bindungstypen und einige sehr allgemeine

Ausführungen zur Stabilität metallorganischer Verbindungen sind nicht mehr auf dem Niveau, das man heute von einem Lehrbuch erwartet. Glücklicherweise ist dieses Kapitel nicht repräsentativ für den Rest des Buches, und die darin angeschnittenen Themen werden in späteren Kapiteln ausführlicher und genauer behandelt.

Die nächsten drei Kapitel befassen sich auf ca. 130 Seiten mit der metallorganischen Chemie der Elemente der 1.–5. Haupt- und der 1. und 2. Nebengruppe. Nach einer allgemeinen Diskussion der wichtigsten Synthesemethoden werden, nach den Gruppen des Periodensystems geordnet, Darstellung, Strukturen, Reaktionen und Anwendungen der relevanten Verbindungsklassen mit einem für ein einführendes Lehrbuch angemessenen Umfang und Niveau behandelt. Selbst so aktuelle Themen wie die MOCVD-Methode (Metal Organic Chemical Vapor Deposition), Arenkomplexe von Hauptgruppenelementen, Organopolysilane oder niederkoordinierte Verbindungen werden kurz vorgestellt. Der Abschnitt über „ $p_\pi-p_\pi$ -Bindungen in Verbindungen der 4. und 5. Hauptgruppe“ ist veraltet und selbst für ein einführendes Lehrbuch zu kurz (entgegen der Überschrift fehlen Verbindungen der 5. Hauptgruppe mit $p_\pi-p_\pi$ -Bindung völlig).

Ein sehr heterogen aufgebautes Kapitel, in dem hauptsächlich auf die Chemie von Metallcarbonylen und Phosphankomplexen, aber auch die Mechanismen von Substitutions- und Additionsreaktionen bei Metallkomplexen eingegangen wird, sowie ein Kapitel über die Klassifizierung von Liganden, über die MO-theoretische Behandlung der Bindung von π -Liganden und eine kurze Einführung in den Umgang mit Fragment-Orbitalen (leider wird das Isolobal-Konzept nicht erwähnt) leiten zur metallorganischen Chemie der Übergangsmetalle über, die nach Ligandentypen klassifiziert wird. Die Behandlung von Alkyl- und Arylmittel-Verbindungen ist recht umfassend und aktuell; selbst die C-H-Aktivierung wird erwähnt. Die Diskussion von Carben- und Carbinkomplexen ist dagegen, von der Erwähnung der Dötzschen Vitamin-E-Synthese abgesehen, nur auf dem Stand von etwa 1975; ein Schrock-Carbenkomplex findet sich z. B. nur in einem unkommentierten Formelbild. Metall- π -Komplexe werden auf ca. 100 Seiten in angemessenem Umfang und unter Berücksichtigung der wichtigsten Aspekte, allerdings unter weitgehender Ausklammerung von Heteroalken- oder -aren-Komplexen, besprochen. Positiv fällt in diesem Teil die Diskussion dynamischer Vorgänge auf, für deren Verständnis die Abbildung von typischen NMR-Spektren besonders hilfreich ist.

Den Schluß des Buches bilden drei relativ kurze Kapitel über Clusterverbindungen, über Mechanismen industriell angewandter Prozesse, die unter Verwendung homogener Katalysatoren ablaufen, und über Organoactinoide und -lanthanoide. Während mir das erste dieser drei Kapitel in einem einführenden Buch über metallorganische Chemie fehl am Platz zu sein scheint und das dritte Kapitel mit fünf Seiten der wachsenden Bedeutung dieser Verbindungsklasse nicht gerecht wird, hat das Katalyse-Kapitel angemessenes Gewicht und Aktualität.

Das Buch wendet sich an „Undergraduates“. Mit Blick auf diese Zielgruppe gibt der Autor am Ende jedes Kapitels ausgewählte Übersichtsartikel, aber keine Primärliteratur an. Jedes Kapitel wird mit einigen Aufgaben unterschiedlichen Schwierigkeitsgrades, meistens Prüfungsfragen britischer Universitäten, abgeschlossen. Ein Heft mit den Antworten ist (nach Angaben im Vorwort) beim Verlag erhältlich.

Die richtige Auswahl und Gewichtung für ein einführendes Lehrbuch ist beim heutigen Stand der metallorganischen Chemie keine leichte Aufgabe und wird je nach Autor unterschiedlich ausfallen. Nach meiner Meinung ist aber das Ni-

veau dieses Buches viel heterogener als bei vergleichbaren Büchern, die Diskrepanzen bei der Aktualität wurden bereits angesprochen. Die Frage, ob das Buch eine Lücke füllt, muß klar mit nein beantwortet werden. Vor die Wahl gestellt, würde ich trotz des etwas größeren stofflichen Umfangs „Organometallchemie“ von C. Elschenbroich und A. Salzer (das es jetzt auch in Englisch gibt) wegen des klareren und moderneren Konzeptes und der größeren Ausgewogenheit auch für Anfänger vorziehen.

Ulrich Schubert [NB 969]
Institut für Anorganische Chemie
der Universität Würzburg

Chaos und Ordnung. Die komplexe Struktur des Lebendigen.

Von F. Cramer. Deutsche Verlagsanstalt, Stuttgart 1988.
320 S., geb., DM 48.00. – ISBN 3-421-02753-6

Ich betrachte es als Auszeichnung, dieses außergewöhnliche Buch rezensieren zu dürfen, das eine einzigartige Darstellung der Probleme bietet, denen wir am Ende des 20. Jahrhunderts im Spannungsfeld von Wissenschaft und Philosophie gegenüberstehen. Das Buch hat neun Kapitel, in denen hauptsächlich – jedoch nicht ausschließlich – biologische und biochemische Fragen behandelt werden. Jedem Kapitel ist ein „Dialog“ vorausgeschickt, dessen Protagonist meist Georg Christoph Lichtenberg ist, und es endet mit einem Gedicht – ein äußerst ungewöhnlicher Aufbau, der von Professor Cramers breitgefächerten Interessen und seinem ausgeprägten Kunstsinn zeugt.

Wie oft bei großen Kunstwerken, so spricht auch dieses Buch verschiedene Schichten der Realität an. Die Welt um uns ist voller widersprüchlich anmutender Phänomene: die Regelmäßigkeit der Planetenbewegungen, die Unmöglichkeit, langfristige Wettervorhersagen zu machen, die statische Struktur von Kristallen, die Dynamik und Selbstorganisation von Lebewesen. Wir haben noch keinen Weg gefunden, diese verschiedenen Aspekte zu einer in sich schlüssigen Naturauffassung zusammenzufügen. Allen, denen daran liegt, ein solches Gesamtbild zu erlangen, ist mit Professor Cramers Buch ein ausgezeichnete Führer an die Hand gegeben. Freilich sind wir von einer endgültigen, allumfassenden Lösung noch weit entfernt, obwohl in diesen Fragen große Fortschritte erzielt worden sind, und so sind wir heute in der Lage, Lösungsmodelle vorzuschlagen für diese scheinbaren Widersprüche, die wir noch vor wenigen Jahren nicht einmal formulieren konnten.

Das Buch bietet zu allererst eine hervorragende Einführung in die wichtigsten Probleme der modernen Molekularbiologie. Diese Probleme dem Leser im Zusammenhang mit den kürzlich auf dem Gebiet der Theorie nichtlinearer Ungleichgewichtssysteme erzielten Erkenntnisse aufzuzeigen, ist das erklärte Anliegen des Autors. In den letzten Jahren haben unsere Vorstellungen von Ordnung und Chaos eine tiefgreifende Revision erfahren. Lange hat man Gleichgewichtsstrukturen wie Kristalle als Idealbild von Ordnung betrachtet, während hydrodynamische Vorgänge und chemische Reaktionen mit den Begriffen Zufall und Unordnung verknüpft wurden. Dies ist nun nicht mehr der Fall. Es ist heute bekannt, daß aus Ungleichgewichtssystemen Ordnung entstehen kann. Selbstorganisation liegt nicht mehr außerhalb des wissenschaftlich Erfassbaren.

In der klassischen Dynamik spielte zeitlich reversibles und deterministisches Verhalten eine große Rolle, wie es bei Planetenbewegungen tatsächlich der Fall ist. Mittlerweile wis-