

Das kurzgefaßte Kapitel 1 bietet dem Neuling die wichtigen Aspekte der Photochemie und eine für das weitere Verständnis des Buches hinreichende Einführung in die Terminologie.

Kapitel 2 beschreibt die auf Chemilumineszenz-Reaktionen basierende GC-Detektion. Hierzu gehören aktiver Stickstoff (ein angeregter Zustand, der bei einer Entladung entsteht), Reaktionen des Ozons, einschließlich der mit NO, ein schwefelspezifischer Detektor, der auf Reaktion mit Fluor basiert, ein ähnlicher Detektor, der atomares Fluor verwendet (beide nutzen die Zersetzung von SF₆ durch Mikrowellenentladung), ein Halogenkohlenwasserstoffdetektor, der mit Natriumdampf arbeitet, sowie weitere Schwefeldetektoren, die die Reaktion mit ClO₂ oder eine Kombination aus Verbrennung und Ozonaddition benutzen. All diese Methoden erfordern, daß das GC-Eluat in einem Nachsäulenmischer, in dem die Lumineszenz beobachtet wird, mit dem Reagens zusammengebracht wird. Keine scheint die FID (= Flammenionisationsdetektor)-Methode an Empfindlichkeit zu übertreffen; der Reiz liegt daher in der Spezifität, vor allem, wenn die zu analysierenden Stoffe in einer komplexen Matrix vorliegen.

Kapitel 3 behandelt Detektoren, die auf der Reaktion von NO mit Ozon beruhen. In einem nach der Trennsäule geschalteten Reaktor wird durch Reaktion mit den Probenkomponenten NO erzeugt, dem Trägergasstrom wird dann Ozon zugesetzt und die Chemilumineszenz gemessen. Das erste derartige System ist spezifisch für *N*-Nitroso-Verbindungen, die sich am Katalysator thermisch unter Bildung von NO zersetzen. Durch katalytische Oxidation des Eluats mit O₂ erreicht man Spezifität für Stickstoffverbindungen, da nur sie NO bilden können. Einen allgemein verwendbaren Detektor erhält man mit NO₂, das mit den meisten Probenkomponenten auf einer heißen Goldoberfläche unter Bildung von NO reagiert.

HPLC-Detektion, die auf Chemilumineszenz in Lösung basiert, wird in Kapitel 4 behandelt. Dazu gehören Luminol-, Luciferin-, Peroxyoxalat-, Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-Systeme, Elektrochemilumineszenz und Biolumineszenz (Luciferin). Eine oder manchmal auch zwei Einlaßvorrichtungen sind für diese Reagentien nach der Säule angebracht. Die zu analysierenden Stoffe können als „Katalysatoren“ entweder die Emission anregen oder sie vermindern. Auch die Markierung der Analysensubstanzen, z. B. mit Luminol, wird besprochen.

Das gesamte Kapitel 5 ist der Chemilumineszenz-Reaktion von Peroxyoxalat gewidmet; Mechanismus und Kinetik des Prozesses werden im Überblick vorgestellt: Wasserstoffperoxid wird mit einem (von mehreren möglichen) Aryloxalatestern umgesetzt, wobei ein energiereiches Intermediat entsteht; dieses reagiert mit einem Acceptor (Fluorophor), von dem die eigentliche Lichtemission stammt. Hierdurch wird die Detektion von Wasserstoffperoxid und bestimmten Klassen organischer Fluorophore möglich.

Eine klare Übersicht über HPLC-Detektion durch photochemische Reaktionen wird in Kapitel 6 gegeben. Die einleitenden Abschnitte dieses Kapitels zeigen die Grenzen der gegenwärtig verwendeten HPLC-Detektoren auf, geben eine vernünftige Begründung für die Verwendung photochemischer Detektoren, die allgemein von höherer Komplexität sind, und erklären den Einfluß nachgeschalteter Reaktoren auf die Chromatographie. Für Wissenschaftler, die mit diesem Gebiet nicht vertraut sind, ist dies vielleicht das beste Kapitel des Buches, da es verdeutlicht, warum sich überhaupt jemand mit diesen relativ komplexen Systemen abgeben sollte, und einen guten Überblick sowohl über ihre Grenzen als auch ihre Vorteile gibt.

Kapitel 7 diskutiert die Verwendung der Singulett-Sauerstoff-Sensibilisierung, unter der die Autoren die probeninduzierte Photooxidation eines Singulett-Sauerstoff-Acceptors, der in die mobile HPLC-Phase eingespritzt wurde, verstehen. Die durch die Photooxidation verursachte Veränderung der UV-Absorption wird verfolgt. In günstigen Fällen werden die Grenzen der Detektion gegenüber der üblichen UV-Detektion um den Faktor 10–100 verbessert.

Das Buch ist gut aufgemacht, gründlich mit Literaturhinweisen versehen und scheint fehlerfrei zu sein. Es ist jedem, der sich für das Thema interessiert, zu empfehlen.

Wilson M. Gulick, Jr. [NB 1050]
College of Engineering
Michigan Technological University
Houghton, MI (USA)

Chemistry of Tin. Herausgegeben von P. G. Harrison. Blakie, Glasgow 1989. XI, 461 S., geb. £ 75.00. – ISBN 0-216-92496-0

Organotin Chemistry. (Reihe: Journal of Organometallic Chemistry Library, Vol. 21). Von I. Omae. Elsevier, Amsterdam 1989. VIII, 356 S., geb. Hfl. 270.00. – ISBN 0-444-87456-9

Organotin Compounds in Organic Synthesis. Herausgegeben von Y. Yamamoto. (Tetrahedron Symposia-in-Print 36, Vol. 45, No. 4, S. 909–1230). Pergamon Press, Oxford 1989. – ISSN 0040-4020

„Tin for Organic Synthesis“ – so kann man die rasante Entwicklung der Organozinn-Chemie am besten kennzeichnen. Sie wurde eingeleitet von Großmeistern im Umgang mit dem komplizierten organischen Molekül und seiner anspruchsvollen Stereochemie wie zum Beispiel *E. J. Corey*, *D. H. R. Barton*, *G. Stork* und *J. K. Stille*. Ironie dieser Entwicklung ist, daß die meisten der jetzt verwendeten zinnorganischen Grundreaktionen seit 20 Jahren und mehr literaturbekannt waren, ohne jedoch so recht zu fruchten. Es bedurfte erst des mächtigen Trends „Back to Synthesis“, um die fast schon traditionell gewordene Kluft zwischen der „reinen“ Organischen und der Metallorganischen Chemie wieder zu schließen – zu Zeiten von *Victor Grignard*, *Karl Ziegler* und *Georg Wittig* bestand sie noch nicht!

So haben wir jetzt gleich vier Bücher zum Thema. Das erste, von *Pereyre*, *Quintard* und *Rahm*, noch vom unvergessenen *J. K. Stille* rezensiert (*Angew. Chem. 100* (1988) 314; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 445), hat die Tragik, gerade am Anfang der rasanten Entwicklung zu stehen (Literatur bis Anfang 1985). Wichtige Fortschritte wurden erst danach erzielt, eine stark überarbeitete Neuauflage wäre willkommen.

Das von *Phil Harrison* herausgegebene Buch, das die Literatur bis 1987 umfaßt, entspricht ganz der enzyklopädischen Anlage einer klassischen Monographie. Man findet gute, umfangreiche Sammlungen der relevanten Materialien zu Spektroskopie, Struktur, Bildung und Spaltung von Bindungen, der Grundreaktionen von und mit Zinn, seiner Biochemie, industriellen Anwendungen etc. Sehr viel Material ist sorgfältig zusammengetragen und in übersichtlichen Abbildungen und Tabellen kritisch ausgewertet worden. Druckfehler sind selten, außer vielleicht bei Autorennamen, z. B. im Vorwort (*Poller*), auf Seite 17 sind unter (i) zwei Zitate zusammengeworfen, und es fehlt ausgerechnet der Name des Rezessenten. Die Formeln sind flüssig lesbar, die Ausstattung ansprechend. Den Schwerpunkt bilden – der Richtung

des Herausgebers folgend – strukturrematische Aspekte. Demgegenüber treten die präparativen Anwendungen zurück. Mitunter hat der Herausgeber seine Autoren – wie häufig bei Werken dieser Art – nicht voll koordinieren können, obwohl es sich um ein rein britisches Unternehmen handelt. So gibt es zum Beispiel thematische Überschneidungen zwischen Kapitel 9 (A. G. Davies), Radical Chemistry of Tin, und Kapitel 10 (J. L. Wardell), The Uses of Organotin Compounds in Organic Synthesis, obwohl sie nur 20 bzw. 43 Seiten umfassen. Beiden Autoren hätte man mehr Raum gewünscht, aber auch der Rezensent weiß nicht, wo man diesen an anderer Stelle einsparen sollen ohne Verlust an Wissenswertem im Sinne des enzyklopädischen Konzepts. So ist es gut, daß es für präparativ interessierte Leser (und gerade deren Zahl ist in den letzten Jahren gewachsen) auch die beiden folgenden Werke gibt.

Das Buch von *I. Omae* (Literatur bis 1987, teilweise bis 1988) bringt zwar auch den klassischen Kanon von Synthesen (gut ist zum Beispiel die Behandlung der Direktsynthese von Organozinnverbindungen ausgehend vom Element) und Reaktionen rund um das Zinnatom, jedoch werden die wichtigen Entwicklungen der letzten Jahre stärker berücksichtigt, ausführlich z. B. die palladiumkatalysierten Reaktionen mit Organozinnreagentien. Anlaß zur Kritik geben eine gewisse Inhomogenität und manch eigenwillige Schwerpunktsetzung. So finden sich zum Beispiel radikalische Reaktionen mit R_3SnH , insgesamt gut behandelt, in den Kapiteln 5.3, 5.4 (5: Reactions of Organotin Compounds) und 6.9 (6: Organic Synthesis with Organotin Compounds, mit 47 Seiten zu Recht ein Hauptkapitel). In den Kapiteln 3, 6 und 7 wird die intramolekulare Koordination in β -Carbonylstananen überproportional intensiv erörtert, obwohl vom gleichen Autor in derselben Monographienreihe erst 1986 ein Buch zu diesem Thema erschienen ist. Dies führt zu breiten Wiederholungen. In Kapitel 6 vermißt man bei Arylstananen die frühen elektrophilen Spaltungen (unter anderem von C. Eaborn et al.), die Grundlage moderner Synthesen. Bei der heutigen Sensibilität der Öffentlichkeit überrascht das Fehlen des Stichworts Toxicity, wenngleich einzelne Angaben dazu eingestreut sind, z. B. unter Biological Activities. Innerhalb der Umwelt-Thematik hätten die vorzüglichen analytischen Arbeiten von F. Brinckman Erwähnung verdient. Diese Bemerkungen sollen aber die Leistung des Autors, den sehr stark und rasch angewachsenen Stoff klar und übersichtlich zusammengefaßt zu haben, nicht schmälen. Das Buch ist hauptsächlich für Forschungsorientierte aus den Bereichen Organische, Metallorganische, Pharmazeutische und Industrielle Chemie gedacht, aber auch für fortgeschrittene Studenten.

Tadel verdient jedoch der Verlag für die – bei fürstlichem Preis – dürftige Ausstattung. Der schlichte Schreibmaschinentext ohne jede didaktische Verarbeitung, ohne Hervorhebung, Typenwechsel, Fett- oder Kursivdruck, die schwerfälligen Formeln etc. sind nicht leserfreundlich. Der Benutzer wird an eine hausgemachte Diplomarbeit von vor 30 Jahren erinnert. Und dies bei einem Buch, das auch für Studenten empfohlen wird! Jedes moderne Text- und Formel-Programm auf einem normalen Tischcomputer bietet mehr an Lesbarkeit.

Das *Tetrahedron Symposium-in-Print*, herausgegeben von Yoshinori Yamamoto, ist ausschließlich der Verwendung von Organozinnverbindungen in der Organischen Synthese gewidmet (Literatur bis 1988). Das Thema wird durch sehr gut ausgewählte Teilbereiche mit Originalvorschriften vorzüglich abgedeckt. In 28 Beiträgen berichten kompetente Autoren, in der Regel die „Akteure“ der gegenwärtigen rasanten Entwicklung. Beim Anlegen eines Idealmaßstabs könnte man vielleicht Beiträge von M. Reetz und G. E. Keck vermis-

sen – und vom Herausgeber selbst! Ein sehr guter, synchronsynoptischer Bericht zur Lage in einem expansiven Gebiet!

Welches Buch ist nun anzuschaffen? In der Regel zwei! Ein typisches Lehrbuch für Studenten ist nicht dabei. Der „Harrison“ ist die Enzyklopädie, für organische Synthese aber zu knapp. Der „Omae“ ist hier besser, bringt aber weniger Allgemeinwissen. Der „Yamamoto“ ist speziell für Synthetiker. Man wähle, je nach Standort und Zielvorstellung.

Wilhelm Paul Neumann [NB 1064]

Lehrstuhl I für Organische Chemie
Universität Dortmund

Metal-DNA Chemistry. (ACS Symp. Ser. 402). Herausgegeben von T. D. Tullius. American Chemical Society, Washington, DC, USA 1989. X, 213 S., geb. \$ 59.95. – ISBN 0-8412-1660-6

Es ist wohl richtig, was der Herausgeber Thomas D. Tullius in seinem Vorwort feststellt: Vor nicht allzu langer Zeit hätte sich ein derartiger Buchtitel reichlich exotisch ausgemacht, wäre vielleicht sogar Anlaß für ein mitleidiges Lächeln gewesen. Dies hat sich geändert. Tatsächlich sind Übergangsmetallkomplexe heute, sei es unmittelbar oder über durch sie induzierte Chemie, ein wesentliches Instrument von Molekularbiologen und Nucleinsäurechemikern. Diese Entwicklung nachzuvollziehen und neue Forschungsansätze aufzuzeigen hat sich ein 1988 in Toronto veranstaltetes Symposium der American Chemical Society zum Ziel gesetzt. Der vorliegende Band 402 der *ACS Symposium Series* faßt einen Teil der Vorträge zusammen und ergänzt sie durch einige Kapitel, die offenbar auf Einladung des Herausgebers geschrieben wurden.

Das Buch ist mit der für ACS-Symposiumbände gewohnten Sorgfalt verlegt, der Preis auch ohne Dollarbonus erschwinglich, die Literaturzitate sind durchweg aktuell und auf dem neuesten Stand, und das Register ist hilfreich. Der einschlägig interessierte Wissenschaftler wird sich das Buch unbesehen gekauft haben, um dann, wie der Rezensent, etwas enttäuscht über die Auswahl und Abhandlung der Themen zu sein. Zwar wird im einführenden Kapitel (Thomas D. Tullius) auf wenigen Seiten ein komprimierter Überblick über Strategien und Anwendungsmöglichkeiten von Metallkomplexen in der Nucleinsäurechemie vermittelt, doch muß hierbei notgedrungen auf entscheidende Details verzichtet werden. Ausführlichere Originalbeiträge (z. B. von P. B. Dervan, J. K. Barton, S. J. Lippard) wären wünschenswert gewesen, dies um so mehr, als einige der Genannten laut Programm Teilnehmer des Symposiums waren. Das Fehlen solcher Beiträge schmälernt insgesamt den Wert des Buches als Informationsquelle zum aktuellen Stand auf diesem faszinierenden Gebiet. Auch die Rolle von OsO_4 als chemischer Sonde wäre durchaus ein Kapitel wert gewesen. Zu kritisieren ist ferner, daß die beiden hochaktuellen Themen „Zinkfinger“ (Kapitel 6, J. M. Berg) und „Quecksilber-Metalloceregulationsproteine“ (Kapitel 7, von B. Frantz und T. V. O'Halloran) unverzüglich kurz abgehandelt werden. Um einen wirklichen Einblick in diese Gebiete zu erhalten, muß der interessierte Leser auf andere Monographien (Prog. Inorg. Chem. 37 (1989); Met. Ions Biol. Syst. 25 (1989)) ausweichen, in denen die gleichen Autoren diese Themen umfassend abhandeln.

Die elf Kapitel des Buchs lassen sich grob in drei Gebiete einteilen: 1. Anwendungen von Metallkomplexen, speziell solchen mit Nuclease-Aktivität, beim Studium von Nucleinsäuren, 2. Ternärwechselwirkungen Protein/Metall/Nucleinsäure im Hinblick auf Genregulationsprozesse sowie