

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 101161, W-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.

Essentials of Molecular Photochemistry. Von A. Gilbert und J. Baggott. Blackwell Scientific Publications, Oxford 1991. XII, 538 S. kartoniert £ 17.95. – ISBN 0-632-02429-1

Seit dem Erscheinen von Turro's „Modern Molecular Photochemistry“^[1] sind über 13 Jahre vergangen, in denen zwar eine beachtliche Reihe von Monographien über Teilgebiete der organischen Photochemie verfaßt worden sind, aber kein zweiter Versuch unternommen wurde, die Grundlagen molekularer Photochemie ausführlich darzustellen. Schon aus diesem Grund ist es sehr erfreulich, daß die Autoren nun dieses Wagnis eingegangen sind und, dies kann vorweggenommen werden, daß ihnen der Wurf gelungen ist.

Das Wagnis besteht in der Zusammenführung solch unterschiedlicher Aspekte wie Grundlagen der Quantenmechanik, der Spektroskopie und kinetischer Methoden auf der einen Seite und organischer Photoreaktionen, deren Synthesepotential und deren Reaktionsmechanismen auf der anderen Seite. Im Gegensatz zur „Grundzustandschemie“ ist die Kenntnis der quantenmechanischen und photophysikalischen Grundlagen für die Planung und experimentelle Durchführung von Photoreaktionen essentiell, und so nehmen diese Aspekte zu Recht annähernd die Hälfte des Buches ein. Nach den verständlich geschriebenen Kapiteln über die elektronischen Strukturen von Molekülen und über Strahlung und MO-Theorie folgen zwei exzellente Teile über molekulare Photophysik und die Theorie photochemischer Reaktionen.

Es fällt allerdings auf, daß ein großer Teil der in einer Reihe von Tabellen zusammengetragenen Daten über photophysikalische Eigenschaften älteren Datums sind: Die wichtigsten Quellen sind dabei Birks klassisches Werk über „Photophysics of Aromatic Molecules“ (Wiley, 1970) und das bereits erwähnte Buch von Turro (1978). Außerdem wäre ein zusätzliches Tabellenregister hilfreich gewesen, um schnell auf die gewünschten Daten zugreifen zu können. So bleibt in vielen Fällen nur der Verweis auf neuere Tabellenwerke, z. B. auf das „Handbook of Photochemistry“^[2], welches aber auch noch unter Geburtsfehlern leidet.

Bei langbekannten photophysikalischen Parametern wie Triplett- und Singulettenergien, Lebendauern angeregter Zustände sowie IC- und ISC-Raten sind entscheidende Veränderungen nicht zu erwarten; die durch die rasante Entwick-

lung der Laser-Kurzzeitspektroskopie möglich gewordene Bestimmung reaktionsdynamischer Faktoren hat jedoch unser Verständnis photochemischer Reaktionen grundlegend erweitert. Dieser Tatsache wird von den Autoren Rechnung getragen, und zwar sowohl in separaten Teilkapiteln über Laserwirkung und spektroskopische Methoden als auch jeweils in den photochemisch ausgerichteten Kapiteln im zweiten Teil des Buches. Dabei wird natürlich riskiert, daß dort getroffene Aussagen bereits bei der Drucklegung hinfällig werden; so verhält es sich z. B. bei den Anmerkungen zur „Marcus inverted region“ im (zu kurz geratenen) Kapitel über photoinduzierte Elektronentransfer-Reaktionen. Bei der Besprechung pericyclischer Reaktionen vermisste ich eine ausführliche Behandlung der Salemschen Korrelationsdiagramme; auf diese wird zwar später bei der α -Spaltung von Carbonylverbindungen eingegangen, jedoch wird dies der Bedeutung dieses Konzeptes nicht gerecht.

Dem theoretisch ausgerichteten ersten Teil folgen dann fünf Kapitel, die nach dem jeweiligen Chromophor-Typ geordnet sind: Alkene/Alkine, Carbonylgruppe, Arene, Stickstoffverbindungen und „Andere“ (Alkylhalogenide, Peroxide und Schwefelverbindungen).

Dieses Konzept hat sich bereits bewährt und wird nun an bemerkenswert vielen aktuellen Beispielen (teilweise bis 1989) exerziert. Über die meisten dabei auftretenden Reaktionstypen ist in den letzten Jahren (mindestens) ein Übersichtsartikel erschienen, so daß mit einer ausführlichen Darstellung aller Aspekte hier nicht gerechnet werden muß; dies erscheint auch nicht wünschenswert. Jeder Chromophor-Typ wird einleitend hinsichtlich seiner photophysikalischen Eigenschaften besprochen, d. h. Energien, Lebensdauern, Anregungs- und Desaktivierungseigenschaften der elektronisch angeregten Zustände werden diskutiert und mit der Reaktivität oder Selektivität dieser „elektronischen Isomere“ korreliert. Die dabei gemachten Aussagen werden dann an einer Vielzahl von Beispielen verdeutlicht, wobei die relevanten analytischen Methoden (Blitzlichtphotolyse, Laserspektroskopie, Bestimmung von Quantenausbeuten, Stern-Volmer-Kinetik, Markierungsexperimente, Abfangexperimente u. a.) ausführlich dargestellt sind. Der enormen Bedeutung, die photoinduzierte Elektronentransfer-Prozesse in den letzten Jahren gewonnen haben, wird meiner Meinung nach nicht in dem nötigen Maße Rechnung getragen. Hier ist allerdings auch vieles im Fluß, und eine ausführliche Diskussion dieser Aspekte würde die Anforderungen an ein Lehrbuch übersteigen.

In der „Grundzustandschemie“ sind vielerlei Konzepte für die Synthese diastereo- oder enantiomerenreiner Verbindungen (EPC-Synthese) entwickelt worden. Auch die Photochemie beschäftigt sich verstärkt mit dieser Problematik. Diese Facette wird nur ungenügend beschrieben: So fehlt eine ausführliche Darstellung der wichtigen Arbeiten zur Synthese enantiomerenreiner Verbindungen über Paternò-Büchi-Reaktionen (Arbeiten z. B. von Schreiber, Scharf), Oxa-Di- π -Methan-Umlagerungen (Schaffner, Demuth) oder meta-Photocycloadditionen (Wender). Man kann darüber streiten, ob dies nicht eher in ein Lehrbuch über organische Synthese paßt, aber ich denke, daß hier die Zukunft der organischen Photochemie liegen muß. Dieser Themenkreis hätte deshalb hier mehr Platz verdient.

Das letzte Kapitel beschreibt, abweichend von der Einteilung nach dem jeweiligen Chromophor in den vorhergehenden Teilen, Aspekte der photochemisch induzierten Sauerstoffübertragung. PET-induzierte Oxygenierungen werden dabei gleichberechtigt neben „reinen“ Singulett-Sauerstoff-

[1] N. J. Turro: *Modern Molecular Photochemistry*, Benjamin/Cummings, Menlo Park, CA 1978.

[2] J. C. Scaiano (Hrsg.): *Handbook of Photochemistry*, CRC Press, Boca Raton, FL 1989.

Reaktionen besprochen. In diesem Zusammenhang fehlt leider eine Erwähnung der hochinteressanten Aspekte der Chemie von 1,2-Dioxetanen, d.h. Chemolumineszenz oder CIEEL-Phänomene.

Das Buch ist (für die erste Auflage) erfreulich arm an Fehlern (bei einigen Formelbildern haben sich triviale Irrtümer eingeschlichen) und, sowohl was den Text als auch die Zeichnungen betrifft, von hervorragender Qualität. Als begleitendes Lehrbuch für eine Photochemie-Vorlesung kann ich es nur wärmstens empfehlen, und der bemerkenswert niedrige Preis sollte als Vorbild dienen.

Axel G. Griesbeck [NB 1172]
Institut für Organische Chemie
der Universität Würzburg

Quantitative organische Elementaranalyse. Von F. Ehrenberger. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991. XXI, 863 S., geb. DM 325.00. – ISBN 3-527-28056-1

Während die organische Elementaranalyse früher als Instrument des Chemikers vorwiegend zur Strukturaufklärung und Reinheitskontrolle, etwa bei Synthesen oder Naturstoffaufklärungen, eingesetzt wurde, hat sich die Bedeutung der Analytik in den letzten drei Jahrzehnten grundlegend gewandelt. Durch eine Fülle methodischer Weiterentwicklungen, die Anwendung neuer Meßprinzipien sowie die moderne elektronische Datenverarbeitung, vor allem aber durch neue Anwendungsbereiche in Spurenanalytik, Umweltüberwachung und Qualitätskontrolle hat sie sich zahlreiche neue Aufgabenbereiche erschlossen. Auch dem Fachmann wird es schwerfallen, alle diesbezüglichen Neuerungen im Auge zu behalten. Es ist daher sehr zu begrüßen, daß die Flut dieser Entwicklungen in dem vorliegenden Buch von kompetenter Seite gesichtet und auf aktuellem Stand – die Literatur ist bis 1989 berücksichtigt – übersichtlich zusammengestellt und bewertet wird. Dabei wurde nicht versäumt, auch den noch üblichen klassischen Verfahren und vor allem den allgemeinen Grundlagen den ihnen gebührenden Platz einzuräumen.

Fünf der 78 Abschnitte befassen sich mit der Analysenvorbereitung (Probennahme, Reinheitsprüfung, Trocknung, Wasser- und Aschebestimmung). Ausführlich besprochen werden die theoretischen und apparativen Grundlagen der wichtigsten Meßverfahren: Breiten Raum nimmt naturgemäß das Kapitel Waage und Wägung ein, abgeschlossen durch Abschnitte über elektronische Datenverarbeitung und – besonders sorgfältig – die statistische Bewertung der Analyseergebnisse.

In den nachfolgenden Kapiteln bilden Methoden der CH- (95 S.), Sauerstoff- (60 S.), Stickstoff- (90 S.), Schwefel- und Halogenbestimmungen (zusammen 265 S.) einen Schwerpunkt. Der Bestimmung von Phosphor, Silicium und Bor sind etwa 100 Seiten gewidmet, den Abschluß bilden acht Kapitel über die Bestimmung der wichtigsten Metalle.

Die quantitative Bestimmung von Elementen im Mikro- und Submikrogramm-Bereich setzt eine aufwendige und ausgeklügelte Meßtechnik voraus, die ihren Niederschlag in der Entwicklung von Sondergeräten und Analyseautomaten für die verschiedensten Anwendungen gefunden hat. Zahlreiche kommerzielle Geräte, aber auch aus Mitteln eines analytischen Labors realisierbare Anlagen werden vorgestellt: Nach einer kurzen Diskussion des dem Verfahren zugrunde liegenden chemischen und meßtechnischen Prinzips folgen eine durch Skizzen veranschaulichte Beschreibung der Apparatur und oft eine detaillierte Arbeitsanweisung; die Diskussion von Sonderfällen oder Störungen schließt das jeweilige Kapitel ab.

In allen diesen Abschnitten wird die langjährige Erfahrung des Hauptautors deutlich, besonders z. B. bei den Methoden der Halogenbestimmung, die mit genauen Anweisungen und einer Fülle wertvoller Details ausgestattet sind. Allerdings wird auch hier an verschiedenen Stellen der Hinweis auf methodische Schwächen vermißt, z. B. bei der Absorption von Fluorid am Silberkontakt oder der Zinn-Bestimmung im Platintiegel. Angaben über die Bestimmung funktioneller Gruppen (z. B. Methoxyl- und Acetylgruppe) fehlen – allerdings dem Titel entsprechend – weitgehend. Im Kapitel über die Bestimmung von Edelmetallen hätten die komplexierenden „POLYORGS“-Sorbentien Erwähnung finden können.

Weniger gut gelungen ist eigentlich nur Kapitel 9 über Aspekte der elektronischen Datenübertragung und -verarbeitung: Moderne Geräte sind durchweg mit Schnittstellen zum Datentransfer ausgestattet, entsprechende Computer sowie Auswerteprogramme oft integriert. Andererseits muß die Aufrüstung alter Anlagen auf Computersteuerung ohnehin dem Fachmann überlassen bleiben. Das Kapitel über Signal- und Datenauswertung wirkt dadurch überflüssig, die Konsequenz der zahlreichen Details geht aus dem Zusammenhang kaum hervor. Unklar bleibt die Bedeutung einer Abbildung des Periodensystems der Elemente in diesem Zusammenhang. Als Beispiel für moderne Computeranwendungen in der Analytik recht dünn ist schließlich auch die Berechnung von Bruttoformeln aus Prozentzahlen.

Ansonsten ist die Zusammenstellung methodisch recht komplett, übersichtlich und anschaulich dargestellt und durch eine umfangreiche Literaturliste belegt; Druckfehler (z. B. S. 176, 1. Zeile; S. 377, im Formelbild) sind selten.

An wen wendet sich nun das Buch? Als Laborhandbuch zunächst sicher an den analytisch arbeitenden Praktiker, dem es methodische Vergleiche und einen hervorragenden Überblick über neue Techniken ermöglicht und schließlich bei den Geräten eine umfassende Marktübersicht verschafft. Aber auch dem Organiker wird es als eine aktuelle und ausführliche Zusammenfassung praxisüblicher Methoden höchst willkommen sein, die sicher die oft mangelhafte Kommunikation mit dem Analytiker verbessern und bei Problemlösungen helfen wird; es sollte in keiner Fachbibliothek fehlen.

Hartmut Laatsch [NB 1190]
Institut für Organische Chemie
der Universität Göttingen

Houben-Weyl. Methoden der Organischen Chemie. Band E 19c: Carbokationen, Carbokation-Radikale. Reihenherausgeber: K. H. Büchel, J. Falbe, H. Hagemann, M. Hanack, D. Klamann, R. Kreher, H. Kropf, M. Regitz und E. Schaumann. Bandherausgeber: M. Hanack. Thieme, Stuttgart 1990. XVII, 550 S., geb. DM 720.00. – ISBN 3-13-219804-8

Als dritter Band in der Houben-Weyl-Reihe über reaktive Zwischenstufen ist nun der über Carbokationen und Carbokation-Radikale erschienen. Nachdem 1985 von P. Vogel publiziertes Buch und einigen mehr oder weniger ausführlichen Übersichtsartikeln war dies eine gute Gelegenheit, neueste Erkenntnisse auf diesem Gebiet zusammenfassend darzustellen. Die Einleitung (Lenoir, Siehl; 73 Seiten) befaßt sich, nach einem kurzen geschichtlichen Abriß, mit der Erzeugung von Kationen in der Gasphase und in Lösung. Es werden alle gängigen und weniger gängigen Methoden vorgestellt, erklärt und mit Literaturzitaten belegt. Mehrere Abbildungen von Kationengenerierungsapparaturen vermitteln auch dem