

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 Analysenergebnisse.

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

Nichtspezialisten einen guten Eindruck von der Komplexität dieses Fachgebietes. Als Nachweis und Untersuchungsverfahren wird vor allem auf die NMR-Spektroskopie eingegangen, die als wichtigste Methode den ihr zustehenden Raum erhält. Erfreulich ist, daß grundsätzlich versucht wurde, experimentelle Daten mit quantenchemischen Rechnungen (IGLO, Geometrieoptimierungen) in Verbindung zu bringen. Sehr bedauerlich ist in diesem Zusammenhang allerdings, daß den theoretischen Verfahren kein eigenes Kapitel gewidmet wurde. Die Erfahrung hat aber gezeigt, daß zur Strukturbestimmung von Carbokationen ab-initio-Rechnungen ein äußerst wertvolles und exaktes Werkzeug sind. Davon abgesehen ist das Einführungskapitel sehr gut geeignet, sowohl dem Anfänger eine leicht verständliche Übersicht zu geben, als auch dem Experten den neuesten Stand der Forschung zu präsentieren.

Der Hauptteil deckt alle theoretisch denkbaren Formen von Carbokationen ab. Auf Carbokationen, die nur von theoretischem Interesse sind, folgen die in der präparativen Elektrochemie bedeutenden Carbo-Radikalkationen. Es werden ausführlich Synthesevorschriften unter elektrolytischen Bedingungen vorgestellt und durch umfangreiche Tabellen ergänzt (*Subramanian*; 20 Seiten). Sehr umfangreich wird auf 1-Alkenyl-Kationen eingegangen (*Hanack, Subramanian*; 154 Seiten), ein Gebiet, auf dem die Autoren selbst führend sind. Mit klassischen Kationen der Koordinationszahl 3 befaßt sich das nächste Kapitel (*Lenoir, Siehl*; 157 Seiten). Zu nennen sind Alkyl-, Cycloalkyl-, heteroatomsubstituierte, aromatische, homoaromatische und spezielle, destabilisierte Kationen. Wieder steht der präparative Aspekt im Vordergrund. In vielen Tabellen und exemplarischen Synthesevorschriften gelingt es den Autoren, eine beachtliche Zahl von Reaktionen zusammenzustellen, die über Carbokationen verlaufen.

Es folgt ein kurzes Kapitel (*Siehl, Lenoir*; 28 Seiten) über hyperkoordinierte, nichtklassische Kationen. Besonders bemerkenswert ist hier der Bezug zur Synthesechemie gelungen, obwohl diese Spezies sonst nur als „exotische Moleküle“ in Erscheinung treten. Die letzten beiden Abschnitte befassen sich mit Di- und Polykationen (*Siehl, Lenoir*; 14 Seiten) und Carbokationen in Organometall-Verbindungen (*Lenoir, Siehl*; 3 Seiten).

Das allgemeine Sachregister ist mit fünf Seiten sehr spärlich ausgestattet, so daß die Suche nach speziellen Verbindungen und Arbeitsweisen umständlich ist. Zudem ist die Systematik des Formelregisters kompliziert, was das Aufsuchen von Verbindungen unnötig erschwert. Eine alphabetische Ordnung oder eine Aufzählung nach steigender Kohlenstoffzahl wäre schon eine erhebliche Erleichterung. Viele Kationen haben sich in der Praxis mit Trivialnamen eingebürgert; es ist meiner Ansicht nach wünschenswert, daß ein so ausgezeichnetes Buch mit einem umfangreichen Schlagwortregister ausgestattet werden sollte.

Abschließend möchte ich noch auf einige unschöne Fehler eingehen. Das Coates-Kation erscheint in zwei verschiedenen Darstellungen (untereinander) mit den systematischen Namen Pentacyclo[4.3.0.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,5</sup>.0<sup>4,8</sup>]non-9-yl-Kation oder Pentacyclo[3.3.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>3,7</sup>.0<sup>6,8</sup>]non-9-yl-Kation. Daß dies kein Schreibfehler ist, entlarvt die Aussage „Das Coates-Kation ist formal ein polycyclisches Derivat des Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-yl-Kations“. Leider sind die Abbildungen aller trishomoaromatischen Kationen an den entscheidenden Stellen falsch. Die Reaktionsgleichungen der Bildung der bis-homoaromatischen 7-Norbornenyl- und 7-Norbornadienyl-Kationen sind ebenso unrichtig. Einiges Kopfzerbrechen bereitete mit die „λ“-Nomenklatur, die ich zum ersten Mal las und deren Erklärung mir auch nach längerer Suche verborgen blieb. 1-Methyl-ethyl- und 1-Methyl-propyl-Kation statt

2-Propyl- und 2-Butyl-Kation sind gewöhnungsbedürftig. Die Darstellung des kationischen Zentrums in Fettdruck erleichtert das Verständnis, ist aber nicht konsequent verwirklicht. Es wäre korrekter, statt quantenmechanisch quantenchemisch zu verwenden, da selbst ab-initio-Rechnungen auf Annahmen und Näherungen beruhen und damit nicht der exakten Quantenmechanik genügen. Sehr verwirrend ist die Untergliederung der einzelnen Kapitel. Es wäre neben einer einheitlichen Darstellung zu wünschen, daß die Gliederung auf wenige Ebenen beschränkt bliebe. Die Abbildungen sind in der gewohnt guten Qualität des Houben-Weyls. Bei mehr als 3000 Formelbildern muß man über einzelne Fehler hinwegsehen, in den allermeisten Fällen sind die Formeln korrekt. Durch die extreme Datenfülle und übersichtliche Präsentation ist es den Autoren gelungen, ein umfassendes Nachschlagewerk zu schaffen, das jedem, der mit Carbokationen zu tun hat, eine wertvolle Hilfe sein wird. Darüber hinaus ist auch der Synthesechemiker mit einer ausgezeichneten Sammlung von Carbokationenreaktionen angesprochen. Es ist geglückt, das eher theoretisch-mechanistische Gebiet der Carbokationen in den auf präparative Organische Chemie ausgerichteten Houben-Weyl einzubinden

Peter Buzek und Paul von Ragué Schleyer [NB 1222]

Institut für Organische Chemie  
der Universität Erlangen-Nürnberg

**Electronic Aspects of Organic Photochemistry.** Von J. Michl und V. Bonačić-Koutecký. Wiley Chichester 1990. XIII, 475 S., geb. £ 51.30. – ISBN 0-471-89626-8

Der Schlüssel zum Verständnis photochemischer Reaktionen liegt in der Analyse der involvierten elektronischen Zustände und deren Wechselwirkungen miteinander. Eine exakte Berechnung der gesamten Potentialenergiehyperfläche ist für Multikomponentenreaktionen (noch) nicht möglich, aber auch nicht nötig, um zu verstehen, in welcher Weise und wie schnell Umwandlungsprozesse ablaufen. Diese Erkenntnisse haben sich natürlich auch schon bis zu den Photochemikern mit nur eingeschränktem Interesse an den quantentheoretischen Grundlagen herumgesprochen. Als größte Aktivierungsbarriere bei der Beschäftigung mit den elektronischen Grundlagen der organischen Photochemie erwiesen sich bislang die ausgesprochen mathematisch strukturierten Lehrbücher. Hier ist mit dem vorliegenden Buch Abhilfe geschaffen worden.

Zwei international renommierte Autoren (J. Michl, University of Texas, und V. Bonačić-Koutecký, Freie Universität Berlin) haben das Kunststück fertiggebracht, auch dem Leser mit nur rudimentären Kenntnissen der Quantentheorie eine überzeugende und spannend geschriebene Darstellung der Theorie photochemischer (insbesondere organischer) Reaktionen zu präsentieren. Um den Einstieg zu erleichtern, wird im ersten Kapitel (50 Seiten) eine Beschreibung elektronischer Zustände, Potentialenergiehyperflächen und Wellenfunktionen gegeben. Besonders gelungen erscheint mir das dann folgende Kapitel über photophysikalische und photochemische Prozesse (Kapitel 2, 59 Seiten). Diese Prozesse (Anregung, schnelle und langsame Ereignisse) werden mit Hilfe einer komplexen Potentialenergiehyperfläche beschrieben, an der die besprochenen Prozesse im Detail demonstriert werden. An diesen Stellen wird besonders deutlich, welch hohem Anspruch die Autoren bei der graphischen Präsentation gerecht werden. Die meisten Abbildungen sind hervorragend konzipiert und in all ihrer Komplexität auch ästhetisch. Natürlich drückt diese aufwendige