

rialwissenschaften heranreichen, als hinlänglich erkannt wird.

Der vorliegende Band ist zu empfehlen; auf die noch folgenden Bände der Reihe kann man gespannt sein!

Rüdiger Kniep

Eduard-Zintl-Institut  
der Technischen Hochschule Darmstadt

**Sulfur Analogues of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (Thiaarenes). Environmental Occurrence, Chemical and Biological Properties.** (Reihe: Cambridge Monographs on Cancer Research.) Von *J. Jacob*. Cambridge University Press, Cambridge, 1990. XIV, 281 S., geb. £ 55.00. – ISBN 0-521-30120-3

Die Monographie gibt Chemikern, Biologen und Medizinern Informationen über schwefelanaloge polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe, vor allem in Hinblick auf mögliche Umwelteinflüsse mit dem Schwerpunkt mutagener und cancerogener Eigenschaften. Eingeschlossen sind analytische und synthetische Aspekte sowie bislang verfügbare physikalische und biologische Daten. Da solche Angaben in der Literatur weit verstreut sind, ist es ein Verdienst des Autors, sie enzyklopädisch zusammengetragen und erste Vergleiche mit den eingehender untersuchten schwefelfreien polycyclischen Arenen angestellt zu haben. Allerdings kann dies beim derzeitigen lückenhaften Stand unseres Wissens nur ein erster, grober Versuch sein. Da in jüngster Zeit zahlreiche neue schwefelhaltige polycyclische Arene synthetisiert wurden, bleibt zu hoffen, daß sich das Bild bald rundet und sich klären läßt, ob die schwefelhaltigen Vertreter tatsächlich weniger cancerogen als die entsprechenden Arene sind.

Die in prägnantem Stil verständlich geschriebene Monographie enthält in einem allgemeinen Teil (94 S.) Angaben über biologische Aktivitäten dieser bislang nur wenig untersuchten Stoffklasse, erörtert Fragen der Nomenklatur und geht auf spektroskopische Daten (UV/VIS-, Fluoreszenz-, Phosphoreszenz-, IR-, NMR-, Massenspektren) ein, zum Teil in tabellarischer Gegenüberstellung mit den entsprechenden schwefelfreien Arenen. Im ersten Teil finden sich auch generelle Aussagen zur Synthese sowie zur Isolierung, Trennung und Identifizierung durch oxidative oder reduktive Prozesse unter Nutzung unterschiedlichster chromatographischer Methoden. Angaben über natürliche Vorkommen und die mutmaßliche Entstehung aus der Biomasse runden das Bild. Als Synthesebausteine werden mikrobiell entstandener Schwefelwasserstoff und elementarer Schwefel sowie schwefelhaltige Aminosäuren angesehen. Die Vorkommen im Erdöl und in der Kohle werden so verständlich. Entsprechende Literaturangaben auch zum Metabolismus sind sorgfältig angeführt.

Im speziellen Teil werden auf 132 Seiten einzelne Thiaarene abgehandelt. Die Auswahl erscheint subjektiv, wird aber von der Relevanz biologischer Aktivität bestimmt. Leider fehlt das monocyclische Thiophen. Der spezielle Teil beginnt mit der Beschreibung bicyclischer und endet bei nonacyclischen Verbindungen. Generell dominieren Thiaarene mit dem Schwefel im fünfgliedrigen Ring, also letztlich Thiophenabkömmlinge. Nur vereinzelt finden sich Thiapyrane. An die eigenartige Formulierung der Teilstrukturen gewöhnt man sich rasch. So bedeutet  $C_4S-C_6$  Benzothiophen,  $C_4S-C_6-C_6$  Naphthothiophen usw. Immerhin folgen dann die Strukturformel, der Name und entsprechende Angaben zu Synthese, Vorkommen und Eigenschaften. Die Daten sind jeweils belegt durch Nennung der Autoren und Jahreszahl. Das eigentliche Zitat findet sich in einem nach Autoren al-

phabetisch sortierten Sonderkapitel mit fast 1000 Literaturangaben. Ein Index enthält etwa 900 Stichwörter zu den aufgeführten Thiaarenen.

Man mag kritisieren, daß trotz der Fülle des Materials die Aussagen über mutagene und cancerogene Eigenschaften bescheiden bleiben und daß das Manuskript offensichtlich bereits 1986 abgeschlossen wurde. Die Monographie ist aber ein notwendiger Anfang und eine solide Basis für ein tieferes Verständnis möglicher Umweltauswirkungen schwefelhaltiger polycyclischer Arene und ein erster Versuch vergleichender Betrachtungen. Zugleich wird die erschreckende Begrenztheit unseres Wissens auch auf diesem Spezialgebiet, andererseits aber der Weg künftiger Arbeiten unter weitgehender Einbeziehung computergestützter Molekülmodellierung deutlich. Für alle einschlägig Interessierten ein empfehlenswertes, wenn auch eigenwilliges Buch.

Roland Mayer

Institut für Organische Chemie  
der Technischen Universität Dresden

**Non-Chromatographic Continuous Separation Techniques.**

Von *M. Valcárel* und *M. D. Luque de Castro*. Royal Society of Chemistry, London, 1991. XII, 290 S., geb. £ 42.50. – ISBN 0-85186-986-6

An die Leistungsfähigkeit analytischer Methoden werden ständig steigende Anforderungen gestellt. Diese Anforderungen betreffen sowohl die Qualität der Ergebnisse als auch die Schnelligkeit und Preiswürdigkeit der Verfahren. In den letzten Jahren gab es erhebliche Fortschritte bei den Nachweisverfahren, der Signalverarbeitung und der Probenzuführung zu den Meßgeräten. Die neue Herausforderung ist die Einbeziehung der Probenvorbereitung in die Automatisierung des analytischen Prozesses, um auch hier höhere Effektivität und bessere Reproduzierbarkeit zu erreichen. Lösungsmöglichkeiten bieten die nicht-chromatographischen Trenntechniken, und diese sind Thema des vorliegenden Buches.

Behandelt werden diese Techniken in drei Abschnitten. Ausgehend von dem der Trennung zugrundeliegenden Phasenübergang des Analyten wird unterteilt in gasförmig-flüssig-Systeme, flüssig-flüssig-Systeme und flüssig-fest-Systeme. Die Abschnitte sind ihrerseits sehr konsequent gegliedert, und diese durchgehende Systematik wirkt an dem Buch bestechend. Nicht in das Schema passen die Techniken der Field-Flow-Fractionation und der Kapillarelektrophorese, auf die in einem eigenen Abschnitt – eher kurz – eingegangen wird.

In den einzelnen Kapiteln werden nach einer Einführung in die Problemstellung die zugrundeliegenden Prinzipien praxisnah und verständlich erläutert. Es folgt die Darstellung notwendiger Module, wobei häufig auch apparative und anwendungstechnische Details aufgeführt sind. Ferner werden unter Verwendung übersichtlicher Blockschaltbilder Anwendungen auf spezielle Problemstellungen beschrieben. Dabei finden sich auch sehr originelle Lösungen, die den Verfasser, der selbst wesentliche Beiträge zur Fortentwicklung der Technik geleistet hat, als profunden Kenner der Materie ausweisen.

Das Register ist sorgfältig erstellt und enthält Hinweise auf Methoden sowie insbesondere auf die im Buch beschriebenen speziellen Problemlösungen. Rund 600 Literaturzitate (bis 1991) bieten die Möglichkeit zu weitergehender Information.

In dem Buch werden die Vorteile deutlich herausgestellt, die nicht-chromatographische Trenntechniken hinsichtlich

Präzision, Probendurchsatz, Reagenseinsatz und Analysenkosten bieten. Deutlich wird aber auch, gerade im Kapitel über „leaching“, wo die Grenzen der Methodik liegen. Die beschriebenen Verfahren beginnen bei der bereits gelösten Probe; Techniken zur Behandlung fester Substanzen stehen erst am Anfang der Entwicklung.

Wenn im Nachwort der Verfasser als Ziel herausstellt, zur Konsolidierung der beschriebenen Methoden dadurch beizutragen, daß sie in der analytischen Fachwelt bekanntgemacht werden, dann wird das Buch dem Ziel gerecht. Hier wird ein interessantes und gut lesbares Fachbuch vorgelegt, das sich sowohl an den Einsteiger richtet, der sich allgemein über nicht-chromatographische Trennmethode informieren möchte, als auch an den Fachmann, der für eine spezielle Aufgabe Lösungsansätze sucht.

Rolf Fischbach  
Analytisches Laboratorium der  
Hoechst AG, Frankfurt/Main

**Cyclopropane Derived Reactive Intermediates.** Von G. Boche und H. M. Walborsky. Wiley, Chichester, 1990. V, 256 S., geb. £ 50.00. – ISBN 0-471-92748-1

Wie auf der Vorderseite des Einbands angegeben, versteht sich die vorliegende Monographie als Aktualisierung der beiden 1987 erschienenen Cyclopropan-Bände aus der erfolgreichen Reihe „The Chemistry of Functional Groups“ von Patai und Rappoport. Die Rückseite des Einbands offenbart dann die Natur des ersten Kapitels „Cyclopropyl Radicals, Anion Radicals and Anions“ als einfachen Nachdruck des gleichnamigen Abschnitts derselben Autoren von 1987. Dies erscheint zunächst als Ärgernis, denn wer zahlt schon gerne einen stolzen Preis für etwas, von dem er bereits 45% (!) im Regal stehen hat. Daß der Nachdruck ein fast vollkommener ist, zeigen die Druckfehler, die ausnahmslos wieder erscheinen und um unzutreffende Querverweise, die für den Erstdruck geschrieben und nun nicht korrigiert wurden, vermehrt sind. Vervollständigt wurden die Zitate einiger Arbeiten, die 1987 noch im Druck waren.

Hinzugekommen zur Thematik des ersten Kapitels ist der acht Seiten umfassende Anhang, der als zweites Kapitel geführt wird und 22 Zitate aufweist. Er wird durch zwei Röntgenstrukturanalysen von Cyclopropyllithium-Verbindungen des einen Autors dominiert und enthält auf den Seiten 114 und 115 eine überflüssige mechanistische Spekulation über eine intramolekulare nucleophile Substitution an einer Cyclopropan-Einheit. Die Tatsachen, daß die dort zitierten Reaktionen von Seebach et al. stereospezifisch verlaufen, daß Bickelhaupt et al. eine intramolekulare Substitution an einem Cyclopropan-Derivat mit Inversion fanden und daß Banert jüngst auch *intermolekulare* Substitutionen mit Inversion beschrieb, lassen kaum Raum für einen anderen Mechanismus als den vom  $S_N2$ -Typ.

Ansonsten ist der Inhalt dieser ersten beiden Kapitel von sehr hoher Qualität. In klarer Form finden sich die Kriterien erläutert, mit denen die Titelverbindungen als Zwischenstufen im Einzelfall wahrscheinlich gemacht wurden. Dies ist aufgrund der generell komplexen mechanistischen Verhältnisse um so höher zu bewerten. Nur erstklassigen Experten dieser Arbeitsgebiete kann eine solche Zusammenschau der weit verstreuten Ergebnisse gelingen.

Die Kapitel 3–5 sind mit „Cyclopropyl Cations“, „Cyclopropyl Carbenoids“ bzw. „Cyclopropyl Cation Radicals“ überschrieben. Für diese Zusammenfassungen bestand ein wirklicher Bedarf, da die betreffenden reaktiven Zwi-

schensstufen in den erwähnten Cyclopropan-Bänden der Patai-Rappoport-Reihe nirgendwo im Zentrum stehen und daher nur punktuell mit ausreichender Tiefe abgehandelt sind. Jetzt liegen kompetente Berichte vor, die zwar dem Ziel der Reihe gemäß die Gebiete nicht umfassend beschreiben, jedoch die wesentlichen Züge mit der wünschenswerten Prägnanz herausarbeiten.

Bei den Cyclopropyl-Kationen charakterisiert bereits die Gliederung der Substituenten-Effekte nach Fluchtgruppe,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Substituenten einen Teil der Randbedingungen für das Auftreten eines echten Dreiring-Kations oder einer halbgeöffneten Spezies oder für die unmittelbare Ringöffnung beim Abgang des Nucleofugs.

Breiten Raum nehmen die Umwandlungen der Cyclopropyl-Carbenoide in Allene und Insertionsprodukte ein. Man findet Begründungen, warum im Einzelfall die eine oder die andere Reaktionsweise bevorzugt ist, so auch dafür, daß sich bei bicyclischen Systemen mit mehr als sieben Ringatomen weit überwiegend Cycloallene ergeben, dagegen bei sieben Ringatomen nicht 1,2-Cycloheptadien, sondern hauptsächlich Tricyclo[4.1.0.0<sup>2,7</sup>]heptan entsteht. Es fehlt der Hinweis, daß sich das bevorzugte Verhalten bei weiterer Verkleinerung des Bicyclus erneut ändert. So werden 1,2-Cyclohexadien und Derivate davon, die extrem kurzlebig, aber präparativ interessant sind, als Folgeprodukte von 6-Bicyclo[3.1.0]hexyl-Carbenoiden nicht erwähnt.

Besonders aktuell ist das Kapitel über Cyclopropan-Kation-Radikale: Man beginnt die Bedingungen für den Elektronen-Transfer zu verstehen, und für Befunde, die bisher als Kuriositäten isoliert blieben, erscheint nun eine systematische Einordnung möglich.

Die Zahl der Druckfehler erreicht durchaus das relativ hohe Maß des Üblichen, an das man sich im Laufe der Zeit gewöhnen mußte. Ursache dafür dürfte wohl der Zeitdruck sein, der auf den Autoren und den Verantwortlichen für die Endfertigung lastete. Allgemein hat an dieser unbefriedigenden Situation die elektronische Datenverarbeitung nichts verbessert. Im Gegenteil, man hat gelegentlich den Eindruck, daß das Vertrauen auf die vermeintliche Perfektion des Computers die Fehlerzahl erhöht.

Einige Beispiele: Auf Seite 65 oberhalb der unteren Formelzeile ging der Text verloren, der zur Formel *trans*-145 gehört. Substituenten fehlen an den Formeln 359 auf Seite 98 und 101 a auf Seite 145. Fehlerhafte Element- oder Gruppenbezeichnungen finden sich in den Formeln  $Pb(OAc)_4$  auf Seite 17, 357 auf Seite 96 und 365 auf Seite 98. Doppelbindungen vermißt man in den Formeln 46 auf Seite 129 und 169 auf Seite 159. Die siebengliedrigen Ringe der Formeln 92 auf Seite 143 und 55 auf Seite 190 müßten achtegliedrige Ringe sein. Die Formel 67 auf Seite 159 enthält eine  $CH_2$ -Gruppe, die Formel 190 auf Seite 165 eine OH-Gruppe zuviel. Je ein sechsgliedriger Ring ist in den Formeln der Gleichung (10) auf Seite 194 überzählig. Das auf den Seiten 228 und 233 auftauchende Zitat 41 b gibt es im Literaturverzeichnis nicht. Fehlerhaft ist das Zitat 207 b auf Seite 106. Der Name von K. Rühlmann enthält durchgängig ein u statt des ü. Dabei konnten Umlaute gesetzt werden, wie der Name L. Skattebøl beweist, dem man regelmäßig ein ö statt des ø als Zeichen für den Laut æ im Norwegischen verpaßte. Daß das ø zum Repertoire der Setzerei gehört, beweist der Name Möller-Plesset auf Seite 208. Besonders schlimm hat es R. R. Squires erwischt, dessen Name nur mißhandelt als Sguires (S. 68) oder Sguites (S. 105, 248) auftaucht.

Vom Inhalt her ist diese Monographie alles in allem sehr gut gelungen. Die Eigenschaften der vom Cyclopropan abgeleiteten reaktiven Zwischenstufen sind hier in einem handlichen Band referiert, was den Nachdruck des ersten Kapitels durchaus rechtfertigen mag. Da vergleichbare Zusammen-