

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an den Buchredakteur Dr. Gerhard Karger, Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, W-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Buchbesprechungen

Pulsed Magnetic Resonance: NMR, ESR, and Optics. A Recognition of E. L. Hahn. Herausgegeben von D. M. S. Baggeley. Clarendon Press, Oxford, 1992. XV, 550 S., geb. 65.00 £. – ISBN 0-19-853962-2

Gepulste Anregung ist Stand der Technik zur Aufnahme von NMR-Spektren. In der Tat hat die Verfügbarkeit gepulster Anregung die Entwicklung der meisten modernen NMR-Methoden erst ermöglicht und den Bereich der Anwendungen von der Aufnahme konventioneller eindimensionaler Spektren über die Messung mehrdimensionaler NMR-Spektren bis hin zur Festkörper-NMR-Spektroskopie und zur NMR-Bildgebung erweitert. Gegenwärtig hält die gepulste Anregung wie schon zuvor in der NMR- auch in der ESR-Spektroskopie ihren Einzug. Selbst in der optischen Spektroskopie wird sie angewendet, wo viele Phänomene in Analogie zur NMR-Spektroskopie, aber auch völlig neuartige Erscheinungen beobachtet werden.

Warum ist gepulste Anregung etwas Besonderes? Bei der altbekannten Anregung mit kontinuierlichen Wellen schmaler Bandbreite finden Anregung und Detektion gleichzeitig statt. Jedes Frequenzintervall wird in aufeinanderfolgenden Schritten gemessen. Bei Verwendung gepulster Anregung werden alle Frequenzkomponenten des Spektrums gleichzeitig gemessen. Das verkürzt signifikant die Datenaufnahmezeit und führt zu besserem Signal-zu-Rausch-Verhältnis. Weiterhin werden Anregung und Detektion in unterschiedliche Abschnitte auf der Zeitachse getrennt. Auf diese Weise können ausgeklügelte Impulssequenzen entwickelt werden, die auf die zu messenden Eigenschaften zugeschnitten sind. In der Tat wurde für die Entwicklung der gepulsten NMR-Spektroskopie als Routinemethode sowie für die Entwicklung einer Reihe grundlegender NMR-Verfahren der Nobelpreis für Chemie 1991 an Richard Ernst verliehen.

Doch die gepulste magnetische Resonanz hat schon im Jahre 1949 mit der Entdeckung des Spin-Echos durch Erwin Hahn das Licht der Welt erblickt, gerade vier Jahre nach den ersten erfolgreichen NMR-Messungen. Dabei hat sich herausgestellt, daß mit diesem Echo der Umkehrinwand Loschmidts gegen Boltzmanns Behauptung der irreversiblen Zunahme der Entropie durch experimentelle Fakten bestätigt worden war: Nach dem Abklingen des ersten Impulsantwort kann das Signal wieder zurückgerufen werden, wenn ein zweiter Impuls einige Zeit nach Abklingen des ersten Signals eingestrahlt wird. Das wiedererscheinende Signal ist

das Echo, das Erwin Hahn zufällig bei seiner Doktorarbeit entdeckte, dann aber erklärt und für Anwendungen in NMR-, ESR- und optischen Verfahren genutzt hat. Das Auftreten des Echos kann mit einer Umkehr der Zeitachse erklärt werden. Der Zerfall der Echoamplitude als Funktion der Echozeit bestimmt die homogene Linienbreite oder Phasenrelaxationszeit T_2 . Diese Größe ist für die Charakterisierung von molekularer Dynamik durch Translation und Reorientierung besonders interessant.

Ein zweiter wichtiger Beitrag Erwin Hahns zur NMR-Spektroskopie ist die Entwicklung der Kreuzpolarisation, eines Prozesses, mit dem Magnetisierung von einer Kernart auf eine andere übertragen werden kann, indem die Präzessionsfrequenzen beider Kernarten in den eingestrahlten Hochfrequenzfeldern angeglichen werden. In diesem Fall muß die Hartmann-Hahn-Bedingung beachtet werden, die jedem Festkörper-NMR-Spektroskopiker vertraut ist. Diese und viele andere Beiträge zur Spektroskopie mit Pulsanregung haben Richard Ernst zu seiner Schlußfolgerung auf Seite 117 veranlaßt: „Erwin Hahns Einfluß auf die Entwicklung der magnetischen Resonanz in der Zeitdomäne in den letzten 40 Jahren war außerordentlich wichtig. Selbst einige der Wurzeln der zweidimensionalen NMR-Spektroskopie können in seiner frühen Arbeit zusammen mit Maxwell gefunden werden.“

Erwin Hahn feierte 1991 seinen 70. Geburtstag. Deshalb wurde ein internationales Symposium zu seinen Ehren veranstaltet. Der Herausgeber dieses Buches, D. M. S. Baggeley, hat Zeit und Mühe nicht gescheut, viele der Vortragenden auf dem Symposium für wissenschaftliche Beiträge zu aktuellen Entwicklungen in Physik und Chemie zu gewinnen, die in der einen oder anderen Weise von den frühen Arbeiten Erwin Hahns und seiner Kollegen inspiriert worden sind. Dieses Buch ist ein würdiges Geburtstagsgeschenk, nicht nur an Erwin Hahn, sondern an alle Kollegen und Kolleginnen aus dem Bereich der magnetischen und optischen Resonanz. Es enthält 22 Beiträge renommierter Wissenschaftler, die sich hauptsächlich mit den Grundlagen und der Anwendung von Echos und Verfahren des Polarisationsübertrags in NMR-, ESR- und optischer Spektroskopie sowie der Bildgebung in der magnetischen Resonanz beschäftigen. Viele Beiträge sind in einer persönlichen Form geschrieben, von einem Freund an einen Freund, gewürzt mit einigen Erinnerungen an die Vergangenheit. Einige beispielhafte Arbeiten sind „The echo phenomenon“ von D. M. S. Baggeley, „Pulsed NMR in solids – then and now“ von C. P. Slichter et al., „New angles in motional averaging“ von A. Pines et al., „The multidimensional importance of time domain magnetic resonance“ von R. R. Ernst, „Spin echos and thermodynamics“ von J. S. Waugh, „Thermodynamics of Hartmann-Hahn cross-polarization“ von M. H. Lewitt, „Spin Choreography“ von R. Freeman, „Imaging by nuclear magnetic resonance“ von P. Mansfield, „Pulsed electron-nuclear spectroscopy and the study of metalloprotein active sites“ von H. Thomann und W. B. Mims, „Coherent Raman beats in electron paramagnetic resonance spectroscopy“ von M. K. Bowman et al. und „Optical excitation and detection of spin precession“ von M. Mehring et al. Dem Herausgeber ist es gelungen, eine kohärente und stimulierende Darstellung der Forschung zu geben, die auf den ursprünglichen Arbeiten von Erwin Hahn aufbaut. Dieses Buch ist nicht nur für die Spezialisten ein Gewinn, sondern auch für Studenten. Der praktische Wert des Buches wird durch eine Publikationsliste des Geehrten, ein Glossar der Abkürzungen, einen Autorenindex und ein Sachwortverzeichnis erhöht. Das Buch wird

Bibliotheken und all denjenigen wärmstens empfohlen, die eine Darstellung der aktuellen Impulsspektroskopie mit einer historischen Perspektive zu schätzen wissen.

Bernhard Blümich
Max-Planck-Institut für Polymerforschung
Mainz

Organic Synthesis with Oxidative Enzymes. Von H. L. Holland. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992. XI, 463 S., geb. 168.00 DM. – ISBN 3-527-27956-3

Biokatalyse-Verfahren eröffnen für viele chemische Transformationen zunehmend vorteilhafte Alternativen zu wohl-etablierten klassisch-chemischen Vorgehensweisen. Daß dies auch für Oxidationen gilt, belegt H. L. Holland eindrucksvoll in dem vorliegenden Buch. Der Autor faßt in zehn Kapiteln, die alle reichlich mit Formelschemata und jeweils mit einem umfangreichen und aktuellen (bis Mai 1990) Literaturverzeichnis versehen sind, die Anwendung von Oxidoreduktasen in der Organischen Synthese zusammen. Die Verwendung von Alkohol-Dehydrogenasen, die ebenfalls oxidierend wirken können, wird nicht vorgestellt. Holland wendet sich an Organiker, die sich über Einsatzmöglichkeiten und Leistungsfähigkeit von Biotransformationen für Oxidationen im präparativen Maßstab informieren möchten. Zwar können einige dieser oxidativen Umsetzungen mit isolierten, gelegentlich auch kommerziell erhältlichen Enzymen durchgeführt werden, bei der Mehrzahl der vorgestellten Transformationen kommen jedoch nur ganze Zellen, d.h. lebende Mikroorganismen zum Einsatz. Obgleich diese Technik im industriellen Rahmen bereits seit Jahrzehnten z.B. bei der Hydroxylierung von Steroiden etabliert ist, hat sie in darüber hinausgehenden organischen Synthesen im Vergleich zum Einsatz isolierter Biokatalysatoren deutlich weniger Anwendung gefunden. Dieser Umstand ist einerseits darauf zurückzuführen, daß die meisten Oxidasen bisher nur schwer oder gar nicht in aktiver Form und inklusive der benötigten Cofaktoren und Aktivatoren zur Verfügung gestellt werden konnten. Andererseits spiegelt er aber die nach wie vor große Berührungsangst und Ablehnungshaltung vieler Organiker gegenüber Methoden wider, die „zu biologisch“ und damit nur sehr eingeschränkt einflußbar und – wichtiger noch – rationalisierbar sind. Eingedenk dieser Einstiegshürde hat H. L. Holland auf das einleitende Kapitel, in dem er die grundlegenden Mechanismen der enzymatischen Katalyse durch Mono- und Dioxygenasen, Peroxidasen, aber auch Reduktasen vorstellt, ein Kapitel über allgemeine Techniken bei der praktischen Durchführung von Biotransformationen folgen lassen. Hierin gibt er zusammenfassend an, wie der jeweils benötigte Mikroorganismus zugänglich ist und wie die eigentliche Umsetzung durchgeführt werden kann. In den folgenden sieben Kapiteln wird der Stand der Wissenschaft bei den wichtigsten organischen Transformationen präsentiert. Kapitel 3 stellt Hydroxylierungen an gesättigten C-Atomen, besonders an Steroiden und Terpenen, aber auch zum Zweck von N-Dealkylierungen und in der benzyllischen Position unterschiedlichster Arene vor. Kapitel 4 wendet sich Oxidationen von ungesättigten C-C-Bindungen zu und schildert biokatalysierte Epoxidierungen von Olefinen und Arenen sowie die zur Zeit vielbeachtete Überführung von aromatischen Kohlenwasserstoffen in enantiomerenreine *cis*-Dihydrodiole, die sich als wertvolle Synthesebausteine erwiesen haben. Kapitel 5 hat biokatalysierte Baeyer-Villiger-Oxidationen zum Gegenstand, und Kapitel 6 beschreibt die Umwandlung von Heteroatomen wie Stickstoff und Schwefel in entsprechende Oxidationspro-

dukte wie N-Oxide, Sulfoxide und Sulfone. Während im siebten Kapitel die Überführung von C-C-Einfachbindungen in Doppelbindungen, insbesondere unter Berücksichtigung der Steroide und der Fettsäuren, behandelt wird, faßt der Autor nachfolgend alle diejenigen Reaktionen zusammen, die sich nicht unter den vorstehend genannten Gesichtspunkten einordnen lassen. Hierzu gehören z.B. die oxidative Kupplung von Phenolen und deren Oxidation zu Chinonen sowie der biokatalysierte Abbau von Alkylketten. Im vorletzten, der Bedeutung entsprechend sehr umfangreichen Kapitel schildert Holland reduktive Biotransformationen, wozu die enzymatische Entfernung von Hydroxygruppen und Halogenen, die Reduktion von Sulfoxiden und N-Oxiden zu Sulfiden und Aminen und insbesondere die Überführung isolierter Doppelbindungen und α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen in die entsprechenden gesättigten Kohlenwasserstoffe zählen. Kapitel 10 hält schließlich nochmals eine zusammenfassende Rückschau über die vielfältigen enzymkatalysierten Synthesen und nimmt dies zum Anlaß, besonders dem Laien bei der Beantwortung der Frage zu helfen, nach welchen Kriterien ein geeigneter Mikroorganismus für eine anvisierte Umsetzung ausgesucht werden kann. Nachdem auch die Möglichkeit des Einsatzes gentechnischer Methoden zur Sprache gebracht wurde, schließt der Autor mit einem knappen, aber optimistischen Ausblick.

H. L. Holland hat ein Werk verfaßt, das Maßstäbe setzt. Er informiert den Leser kompetent, umfassend und niemals unnötig ausschweifend über die Leistungs- und Einsatzfähigkeit der vorgestellten Biokatalysatoren. Der Autor erliegt nicht der Versuchung, enzymatische Umsetzungen nach dem Blick durch die Brille des eigenen Interesses über den grünen Klee zu loben. Er wertet stets kritisch, zeigt Perspektiven und weist auch auf die Fälle hin, in denen die Biokatalyse keine Vorteile gegenüber klassisch-chemischen Methoden bietet. Entsprechend der selbstgestellten Aufgabe, Organiker anzusprechen, ihnen bei Entscheidungen zu helfen und Berührungsängste abzubauen, stellt Holland, wo immer möglich, aktuelle Beispiele vor, die die Verwendbarkeit der Biosyntheseprodukte in weiterführenden organischen Synthesen belegen (z.B. bei den Dioxygenasen und der Baeyer-Villiger-Oxidation).

Das Buch ist unseres Erachtens sowohl für den an Detailkenntnissen interessierten Fachmann in Hochschule und Industrie als auch für den wißbegierigen, aber noch unbelesenen Synthesechemiker uneingeschränkt empfehlenswert. Es ist zu erwarten, daß es sich einen Platz als Standardwerk in der bioorganischen Literatur erobern wird.

Karlheinz Drauz und Herbert Waldmann
Degussa AG, Hanau
bzw. Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Universität Bonn

Entropy Analysis. An Introduction to Chemical Thermodynamics. Von N. C. Craig. VCH Publishers, New York/VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992. XI, 208 S., geb. 72.00 DM. – ISBN 1-56081-539-6

„Entropy Analysis“ ist als eine neuartige Einführung in die Thermodynamik für Studenten in den Anfangssemestern gedacht. Der Autor versucht, die fundamentalen Gesetze der Thermodynamik von einem globalen, universumsweiten Standpunkt aus zu entwickeln, im Gegensatz zur gewohnten systemorientierten Sichtweise. Dementsprechend rückt, wie im Titel des Buches ausgedrückt, die Entropie in den Vordergrund der Abhandlung, da ja der erste Hauptsatz (Energieer-