

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 beeinflußbar 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 benzylischen 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 enantiomerene *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-

haltung) für das Universum automatisch als erfüllt angesehen werden kann. In zehn Kapiteln werden nach einer Einleitung die thermodynamischen Grundlagen (erster Hauptsatz, Begriff der Enthalpie, zweiter Hauptsatz), ihre Anwendung auf Wärmekraftmaschinen, die molekulare Deutung der Entropie, die Anwendung auf chemische Reaktionen (Begriff der Gibbs-Energie, chemisches Gleichgewicht, elektrochemische Reaktionen) sowie die Umwandlung verschiedener Energieformen ineinander behandelt. Jedes Kapitel schließt mit einer ausführlichen Zusammenfassung. Dazu kommt ein aus vier Abschnitten bestehender Anhang. Dessen kurzer erster Teil (drei Seiten) befaßt sich mit dem Zusammenhang zwischen der globalen und der systemorientierten Sichtweise der Thermodynamik, zwei Abschnitte dienen der Vertiefung der molekularen Deutung, und schließlich finden sich im Anhang auf 30 Seiten Tabellen mit Standardbildungsenthalpien, -entropien und -Gibbs-Energien sowie Spezifischen Wärmen für die Elemente und über 1000 meist anorganische Verbindungen.

Die gewählte universumsorientierte Art der Darstellung hat sicher an einigen Stellen Vorteile: Zum Beispiel hat der Anfänger erfahrungsgemäß große Schwierigkeiten, wenn er zur Anwendung des zweiten Hauptsatzes „System“ und „Umgebung“ zu einem neuen „Über-System“ kombinieren soll. Bei der Behandlung vom globalen Standpunkt aus entfallen die Komplikationen durch nichtabgeschlossene Systeme. Auch die Beschreibung irreversibler Prozesse vereinfacht sich. Die frühzeitige Einführung der molekularen Deutung der Entropie ist zu begrüßen.

Der Autor erkauft sich seine Sichtweise jedoch durch die Notwendigkeit, bei jedem Prozeß eine Vielzahl von Systemen betrachten zu müssen, für die jeweils eine Innere Energie definiert wird. Der erste Hauptsatz wird so formuliert als „ $\Delta U_{\text{gesamt}} = \Delta U_\sigma + \Delta U_\theta + \Delta U_{\text{wt}} + \dots = 0$ “, wobei die Indices σ das zu betrachtende reaktive System, θ ein Wärmebad-System und wt ein mechanisches System bedeuten. Zur Veranschaulichung dienen entsprechende Diagramme. Bei den behandelten Prozessen wird dann jeweils Energie zwischen den Teilsystemen ausgetauscht. Daß diese physikalisch oft zusammenfallen – in einem einfachen Fall ist z.B. bei einer exothermen Reaktion in Lösung diese selbst das Wärmebad –, ist eine Abstraktion, die für den Anfänger nicht immer leicht sein wird. Der grundlegende Unterschied zwischen der Zustandsgröße Innere Energie und den Begriffen geleistete Arbeit sowie zu- oder abgeführte Wärme, die keine Zustandsgrößen sind, taucht nicht auf. Die Begriffe Arbeit und Wärme sind durch die Energie des mechanischen bzw. des Wärmebad-Systems ersetzt. Erst im Anhang folgt eine Gegenüberstellung. Es erscheint sehr fraglich, ob diese Sichtweise wirklich dem tieferen Verständnis der Thermodynamik und der späteren Anwendung auf praktische Prozesse förderlich ist.

Der Verzicht auf die mathematischen Mittel der Differential- und Integralrechnung – ist für den Studenten im ersten Semester, der gewöhnlich kaum entsprechende Vorkenntnisse mitbringt, sicher hilfreich. Spätestens im zweiten Semester wird eine genauere mathematische Formulierung jedoch unerlässlich; die in Deutschland üblichen Thermodynamik-Vorlesungen gehen dann über den Rahmen des Buches hinaus. Vom Studenten wird dabei vielfach ein Wechsel der Betrachtungsweise gefordert werden. Es ist zu befürchten, daß durch die vorangegangenen Vereinfachungen ein tieferes Verständnis jetzt erschwert wird.

Die Darstellung ist insgesamt in dem gewählten Rahmen durchaus stringent. Dem Rezensenten fielen jedoch einige unglückliche Feststellungen auf, die an verschiedenen Stellen im Vorgriff auf ein Thema getroffen werden. Diese werden zwar jeweils später bei der ausführlichen Behandlung der

Punkte korrigiert, sie können sich aber bis dahin schon so im Kopf festgesetzt haben, daß eine Berichtigung schwerfällt. So sollte der Hinweis in Kapitel 4 (S. 42), daß Entropie *U*-ordnung mißt, auch als Vorabinweis auf die spätere genauere Behandlung in Kapitel 6 nicht stehenbleiben. In Kapitel 3 wird die Wärmekapazität des thermischen Reservoirs verwendet, bevor der Begriff der Spezifischen Wärme c_p definiert wurde. Der kurze Abschnitt über die „molekulare Basis der Reaktionenthalpie“ ist wenig hilfreich.

Der Text enthält zahlreiche Übungsaufgaben am Ende jedes Kapitels, zum Teil mit angedeuteten Lösungen. Die konsequente Benutzung von SI-Einheiten ist positiv festzustellen. Der hohe Preis wird den Studenten von einer Anschaffung abschrecken, zumal das Buch über das erste Semester hinaus kaum ausreichend sein wird.

Friedrich Temps

Institut für Physikalische Chemie
der Universität Göttingen

Carbocyclic Cage Compounds: Chemistry and Applications.

(Reihe: Methods in Stereochemical Analysis, Reihe Herausgeber: A. P. Marchand.) Herausgegeben von E. Osawa und O. Yonemitsu. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1992. XIV, 409 S., geb. 168.00 DM. – ISBN 3-527-27933-4/0-89573-728-0

Dies ist innerhalb von vier Jahren das dritte größere Werk über Carbopolycyclen. Während Haufe und Mann (*Chemistry of Alicyclic Compounds*, 1989, siehe *Angew. Chem.* 1991, 103, 111) das Thema systematisch angehen, sind der von Olah herausgegebene Sammelband (*Cage Hydrocarbons*, 1990) und dieser hier lockere Zusammenstellungen von Übersichtsartikeln, die man sich so oder ähnlich in *Chemical Reviews* vorstellen könnte. In der Tat erschien 1989 dort ein Heft mit 17 Reviews zu demselben Themenkreis. Trotzdem sind inhaltliche Überschneidungen selten, ein Zeichen für die Vielfalt und Aktualität der Polycyclen-Chemie.

Dieses Buch entstand laut Vorwort aus einer Reihe von Symposien über Käfigverbindungen, die in den frühen 80er bis ersten 90er Jahren in Japan stattfanden. Entsprechend inhomogen sind die hier zusammengefaßten Reviews, was thematische Breite, Umfang, Lesbarkeit, Aktualität etc. angeht. Dabei scheinen auch die meisten älteren Beiträge durch Überarbeitung auf neueren Stand gebracht worden zu sein: Im allgemeinen ist die Literatur bis 1989 berücksichtigt, mit einigen wenigen Zitaten aus den Jahren 1990 und 1991. Eine unruhige Ausnahme ist Kapitel 11, wo sich unter etwa 110 Literaturzitaten als neueste eins von 1981, zwei von 1982 und eins von 1983 finden.

Vorsicht bei Untertiteln! Wer hier Anwendungen von Käfigverbindungen außerhalb der Chemie sucht, wird enttäuscht werden. Außer im Vorwort ist nur noch im Schlußkapitel ernsthaft die Rede von Anwendungen (Sonnenenergiespeicherung). Es wirft ein trauriges Licht auf den gegenwärtigen Zustand der Forschungsförderung, daß man Grundlagenforschung z.B. über Cuban wie hier mit dubiosen Hinweisen auf mögliche Sprengstoffe oder Pharmaka rechtfertigen zu müssen und zu können glaubt.

Der wesentliche Inhalt der Beiträge ist handfeste Organische Chemie. In Kapitel 1 bringt A. P. Marchand eine sehr lesbare Übersicht über den Nutzen von Käfigverbindungen als Intermediate in der Organischen Synthese sowie als starre Rahmen, innerhalb derer sonst nicht faßbare reaktive Zwischenstufen erzeugt, beobachtet oder anhand ihrer stabilen Folgeprodukte identifiziert werden können. Die Reaktions-