

Lektüre seiner jetzt vorliegenden Autobiographie komme ich zu dem Schluß, daß sich der multidisziplinäre Wissenschaftler Calvin in keine Schublade einordnen läßt. So ist denn auch der Begriff Licht im Titel seines Buchs, wie er selbst es ausdrückt (S. 134), nicht wörtlich zu verstehen, sondern als Leitbild im Sinne einer Geisteshaltung oder eines intellektuellen Ideals. Aus dieser Grundhaltung heraus rekrutierte er seinen Mitarbeiterstab aus Psychologen, Botanikern, organisch orientierten Photochemikern bis hin zu Evolutionstheoretikern – ein multidisziplinäres Konglomerat.

Calvin wurde am 8. April 1911 in St. Paul, Minnesota, als Sohn einer wenig begüterten Immigrantenfamilie geboren; der Vater stammte aus Litauen, die Mutter aus Georgien. Schon als Kind zeigte er einen ausgeprägten Forscherdrang: Er nahm sein Spielzeug auseinander und setzte es wieder zusammen, nachdem er die technischen Zusammenhänge begriffen hatte. Nach dem Umzug der Familie nach Detroit, Michigan, besuchte er die dortige High School und später als Stipendiat das Michigan College of Mining and Technology (die heutige Michigan Technological University); zwischenzeitlich mußte er allerdings seine Ausbildung unterbrechen, um als Analytiker in einer Messingfabrik das nötige Geld zur Finanzierung seines weiteren Studiums zu verdienen. 1931 schloß er sein Chemiestudium mit dem Bachelor-Grad ab und wechselte an die University of Minnesota, wo er unter George C. Glockler mit einer Dissertation über die Elektronenaffinität der Halogene 1935 promovierte. Die beiden folgenden Jahre verbrachte er im Rahmen eines Forschungsaufenthalts in England an der Universität Manchester; dort befaßte er sich in der Arbeitsgruppe Michael Polanyis mit Komplexkatalyse, der Aktivierung molekularen Wasserstoffs und Metallporphyrinen. Der Chemiker, Politologe, Wirtschaftswissenschaftler und Philosoph Polanyi vermittelte ihm die Vorzüge eines interdisziplinären Zugangs zur Wissenschaft und beeinflusste damit Calvins künftige Laufbahn entscheidend. 1937 wurde Calvin von Gilbert N. Lewis, dessen intuitives Vorgehen ihn ebenfalls in hohem Maße prägte, an die University of California in Berkeley berufen. Damit war er der erste nicht aus der Berkeleyer Schule hervorgegangene dortige Dozent seit 1912. In Berkeley ist er geblieben – bis heute.

Zusammen mit G. E. K. („Gerry“) Branch veröffentlichte Calvin 1941 unter dem Titel *The Theory of Organic Chemistry* das erste Buch im amerikanischen Raum, das sich unter quantenmechanischen Gesichtspunkten mit der Thematik auseinandersetzte, und begründete damit Berkeleys Renommee als eines der bedeutendsten Zentren der noch jungen Disziplin in den Vereinigten Staaten. Während des 2. Weltkriegs befaßte er sich mit der Verwendung von Kobaltkomplexen zur reversiblen Bindung molekularen Sauerstoffs; gedacht war hierbei an die Entwicklung einer Maschine, die Sauerstoff für U-Boote und Zerstörer erzeugen sollte. Auch am Manhattan-Projekt war er beteiligt, indem er seine Kenntnisse auf dem Gebiet der Chelatbildung und Lösungsmittel-extraktion bei der Dekontaminierung (Reinigung) bestrahlten Urans in Spaltprodukten und der Isolierung und Reinigung von Plutonium einsetzte.

1942 heiratete er Genevieve Jemtegaard; zwei Töchter und ein Sohn gingen aus der Ehe hervor. Nach dem Tod ihres ersten Kinds aufgrund einer Rhesusfaktor-Unverträglichkeit forschte Calvin zusammen mit seiner Frau nach den chemischen Ursachen dieses Problems. Die Ölkrise von 1973 bewog ihn, wiederum in Zusammenarbeit mit seiner Frau, nach alternativen Energiequellen zu suchen. Aus Pflanzen der Gattung Euphorbia (Wolfsmilch), die Sonnenenergie in Kohlenwasserstoffe umwandeln, gewannen sie eine als Brennstoff geeignete Substanz. Noch heute ist Calvin auf diesem Gebiet aktiv.

Nachdem das Kohlenstoffisotop ^{14}C entdeckt war, begann Calvin 1946, den Weg des Kohlenstoffs in der Photosynthese

zu untersuchen, was ihm schließlich den Nobel-Preis einbrachte. Daneben befaßte er sich mit dem elektronischen, photoelektronischen und photochemischen Verhalten von Porphyrinen, mit Molekulargenetik, chemischer Evolution und organischer Geochemie, auf letztgenanntem Gebiet insbesondere mit den organischen Bestandteilen von Mondgestein. Weitere Arbeitsgebiete sind die Rolle freier Radikale bei Reaktionen, die Auswirkungen von Deuterium bei biologischen Reaktionen, chemische und virale Carcinogenese sowie die künstliche Photosynthese mit „synthetischen Chloroplasten“; all dies wird im vorliegenden Band beschrieben. Calvin dokumentiert die Geschichte der Forschungsgruppe für chemische Biodynamik von den Anfängen im Jahr 1945 über den Umzug in das neue Laboratoriumsgebäude 1964 bis hin zur gegenwärtigen Bedeutung dieser Einrichtung (heute: Melvin-Calvin-Laboratorium) als eines der international führenden Laboratorien für interdisziplinäre Forschung. Neben Calvins zahlreichen Auszeichnungen, Mitgliedschaften und anderen Verdiensten sowie seinen Tätigkeiten als Berater und Buchautor kommen auch familiäre Begebenheiten zur Sprache. Seine Frau, die 1987 an Krebs starb, beschreibt detailliert die Zeremonie der Nobel-Preis-Verleihung.

Mit seinen berühmten Maximen (z.B. „It is better to act in relative ignorance than not to act at all“; „We are here to learn, and as chemists we can learn better than most“) umreißt Calvin seine Geistes- und Lebenshaltung. Neben Strukturformeln, Gleichungen, Reaktionsschemata und Abbildungen enthält das Buch über fünfzig Photographien, teils bei offiziellen Anlässen aufgenommen, teils private Schnappschüsse. Abgebildet sind unter anderem die Glückwunschtelegramme der Nobel-Stiftung und des amerikanischen Präsidenten John F. Kennedy sowie Entwurfszeichnungen für das Laboratorium für chemische Biodynamik (auch unter den Namen „Round House“ und „Calvin Carousel“ bekannt), das mit seinen offenen Laboratorien, vielen Fenstern und wenigen Zwischenwänden die architektonische Umsetzung von Calvins Forschungsphilosophie darstellt.

Der Band erweist sich als wahre Fundgrube für wissenschaftliche und autobiographische Daten, nach denen man in anderen Publikationen vergeblich sucht; minutiös beschreibt Calvin den Augenblick, in dem ihm plötzlich klar wurde, daß der Weg des Kohlenstoffs in der Photosynthese ein echter Kreislaufprozeß ist (S. 68). Trotz der Vielzahl der Zitate (101 Literaturangaben, etliche kommen mehrfach vor) ist das Buch ausgezeichnet lesbar. Ein ausführliches Register (zwölf Seiten, zweiseitig) erleichtert die Suche nach speziellen Informationen.

Insbesondere Wissenschaftshistorikern, aber auch Naturwissenschaftlern verschiedenster Disziplinen und interessierten Laien empfehle ich die fesselnd geschriebenen Memoiren dieser faszinierenden und facettenreichen Persönlichkeit zur Lektüre.

George B. Kauffman
California State University
Fresno, CA (USA)

Organic Peroxides. Herausgegeben von W. Ando. Wiley, Chichester, 1992. XVI, 845 S., geb. 140.00 £. – ISBN 0-471-93438-0

Qinghaosu ist ein natürlich vorkommendes tetracyclisches Peroxid mit hoher Anti-Malaria-Aktivität, gewonnen aus *Artemisia annua*, einer in China verbreiteten Pflanze. Ungewöhnliche Strukturmerkmale – ungewöhnliche Eigenschaften, so könnte man meinen und findet dieses Urteil bei vielen

Peroxiden bestätigt. Seit Ende des letzten Jahrhunderts haben sich Chemiker intensiv mit dieser Verbindungsklasse beschäftigt. Daß Peroxide in vielen Fällen ideale Reagentien für die Synthese oxyfunktionalisierter Verbindungen sind, ihnen eine essentielle Rolle beim Metabolismus von Chemikalien zukommt und reaktive Peroxide bei ihrem thermischen oder photochemischen Zerfall oft außergewöhnliche Wege beschreiten, hat die Beschäftigung mit diesen Substanzen in den letzten Jahrzehnten noch weiter stimuliert. Einen erfolgreichen Versuch, diese unterschiedlichen Facetten zusammenzutragen und in ansprechender Form darzustellen, hat W. Ando unternommen.

Es ist ihm gelungen, für jedes Kapitel kompetente Autoren zu gewinnen und so einen Überblick über ein wichtiges Kapitel in der Chemie up to date (viele Literaturzitate aus den letzten fünf Jahren) vorzulegen. Alleine über Syntheseansätze zu dem oben erwähnten Qinghaosu wird in fünf Kapiteln berichtet. Der Aufbau des Buches ist jedoch phantasieelos; so werden in den ersten zehn Teilen Stoffklassen besprochen und lediglich in den letzten fünf Kapiteln eine Einteilung nach Oxidationswegen vorgenommen. Damit findet man relativ schnell eine ausführliche Antwort auf eine spezielle Frage – ein themenübergreifender Ansatz, der auch den Nichtspezialisten an dieses Gebiet heranführen könnte, wurde offensichtlich nicht beabsichtigt.

Auf den ersten hundert Seiten geben Yamaguchi et al. einen ausgezeichneten Überblick über theoretische Aspekte organischer Peroxide. Die aktuellen Vorstellungen über die Sharpless-Epoxidierung sind genauso erwähnt wie die Arbeiten von Bernardi und Robb (1990, 1991) über die Singulett-Sauerstoff-Addition an Ethylen bzw. über den Zerfall von 1,2-Dioxetanen. Die Stoffklassen der Alkylhydroperoxide (Porter, Kapitel 2), Dialkyl- und Diacylperoxide (Matsugo und Saito bzw. Fujimori, Kapitel 3 und 7), Schwefel- und Phosphorperoxide (Kim, Kapitel 8) und Peroxysäuren sowie Peroxyester (Sawaki, Kapitel 9) werden lesenswert in vernünftiger Länge beschrieben, wobei auf die Anwendungen dieser Verbindungen in der Synthese besonderen Wert gelegt wurde. Überschneidungen sind immer dann festzustellen, wenn die Kapitelthemen nicht exakt definiert wurden. So werden unter der Überschrift Dialkylhydroperoxide auch viele Endoperoxide und deren Umwandlungen besprochen, die dann in dem gleichnamigen Kapitel 6 (Clennan und Foote) erneut auftauchen. Die wichtigen Arbeiten von Jefford über die Synthese von 1,2,4-Trioxanen und von Haynes über Kupfer(II)- und Eisen(III)-katalysierte Cyclisierungen von Alkylhydroperoxiden (beide Arbeiten auch im Zusammenhang mit der Synthese von Qinghaosu und Qinghaosu-Analoga) sind hier zu nennen. Dioxirane und Dioxetane werden von Adam et al. (Kapitel 4 und 5) in aller Kürze abgehandelt. Auf eine enzyklopädische Liste aller verfügbaren Daten über Reaktionen von Dioxiranen und Eigenschaften von Dioxetanen, Stoff genug für ein eigenes Buch, wurde dankenswerterweise verzichtet. Daß sich die Dioxiranchemie in einer explosionsartigen Entwicklungsphase befindet, geht aus dem Literaturverzeichnis hervor, das zur Hälfte Arbeiten aus den Jahren 1989–1992 enthält. Die Dioxiranchemie bewegt sich momentan in ruhigeren Gewässern, jedoch sind in letzter Zeit interessante Transformationen dieser hochreaktiven Peroxide gefunden worden. Polyoxide, eine Klasse von Verbindungen, die der Chemiker eher unter „Exotika“ einordnet, werden von Plesničar (Kapitel 10) beschrieben. Sehr schön wird dabei dargestellt, wie diese Verbindungen langsam ihre Rolle als instabile Zwischenstufen oder Modelle für theoretische Betrachtungen verloren haben und auch in der Synthese eingesetzt werden. Triethylsilylhydrotroxid (Corey, Posner) ist hier zu erwähnen, da diese Verbindung sowohl als Singulett-Sauerstoff-Quelle als auch direkt zur

(Per)oxyfunktionalisierung von C-C-Doppelbindungen oder Thioethern eingesetzt werden kann.

Mit vier Methoden zur Synthese von Peroxiden beschäftigen sich die Kapitel 11 bis 14. Den aktuellen Stand der Metall-katalysierten Oxidationsreaktionen beschreiben Modena et al., wobei biochemische Prozesse unerwähnt bleiben und nur sehr ungenügend auf die Anwendungen von Sharpless und Kagan zur enantioselektiven Epoxidation, *cis*-Hydroxylierung bzw. Thioether-Oxidation eingegangen wird. Die bei der photosensibilisierten Oxygenierung von Heteroatomen (Akasaka und Ando, Kapitel 12), der Ozonolyse (McCulloch und Nojima, Kapitel 13) und der Reaktion von Superoxid (Nagano et al., Kapitel 14) gebildeten Peroxide verdienen aufgrund ihrer Strukturvielfalt besondere Aufmerksamkeit und werden erschöpfend behandelt. Spätestens an dieser Stelle muß man sich über das fehlende Kapitel „Peroxide durch Singulett-Sauerstoff-Reaktionen“ ärgern. Zwar wird den Heteroatom-Photooxygenierungen (dem Steckenpferd des Herausgebers) ein eigenes Kapitel gewidmet, die Photooxygenierung von Alkenen, Alkinen, Dienen etc. findet man jedoch nur bei den entsprechenden Stoffklassen erwähnt (zwangsläufig unvollständig). Hier gibt es natürlich Konkurrenzwerke wie das mittlerweile veraltete Buch von Murray (1979) oder die CRC-Sammlung von Frimer (1985), dennoch bleibt dieses Manko. Um einen Brückenschlag zur Biologie zu versuchen, wurde am Ende noch ein kurzer Beitrag (Niki, Kapitel 15) über Peroxide in biologischen Systemen angehängt.

Insgesamt ist das vorliegende Werk eine sehr nützliche Zusammenfassung des aktuellen Stands der Peroxidchemie und verdient trotz einiger Lücken eine weite Verbreitung. Die gute Aufmachung und die einheitlich gestalteten Zeichnungen sind weitere Pluspunkte.

Axel G. Griesbeck
Institut für Organische Chemie
der Universität Würzburg

Organic Photochemistry. A Comprehensive Treatment. (Reihe: Physical Chemistry Series.) Von W. Horspool und D. Armesio. Ellis Horwood, Prentice Hall, New York, 1992. XVI, 521 S., geb. 90.00 \$. – ISBN 0-13-639477-9

Als Herausgeber des Buches „Synthetic Organic Photochemistry“ (1984) und als Autor jährlich erscheinender Beiträge über die Photochemie von Carbonylverbindungen in der Reihe „Specialist Periodical Reports on Photochemistry“ der Royal Chemical Society ist W. Horspool sicherlich ein bewährter Experte in der Kenntnis Licht-induzierter Reaktionen organischer Moleküle und damit auch ein prädestinierter Verfasser eines Buches über organische Photochemie.

Das vorliegende Buch gliedert sich in sieben Kapitel: eine kurze allgemeine Einführung über elektronisch angeregte Moleküle; photochemisches Verhalten von Kohlenwasserstoffen; photochemische Umwandlungen von Sauerstoff-, Schwefel-, Stickstoff- und Halogen-funktionalisierten Molekülen und abschließend eine Übersicht über die wichtigsten experimentellen Aspekte bei der Durchführung photochemischer Reaktionen. Zweifelsohne ist es den Autoren gelungen, eine recht vollständige Übersicht über das Arsenal synthetisch nutzvoller Licht-induzierter Reaktionen organischer Moleküle zusammenzutragen. Damit kann dieses Buch all jenen Lesern empfohlen werden, die sich ein allgemeines Bild zu dieser Thematik machen möchten. Einige Druckfehler wie die Wiederholung eines ganzen Satzes (S. 234) oder eines Literaturzitates (S. 345) sind wohl unvermeidlich, genauso wie die doch relativ vielen Fehler in den Namen von Autoren