

aber nicht genauer als die Originalwerte sein: auf S. 139 wurden aus 5–8 kcal/mol 20,9–33,5 kJ/mol. Auch genügt heute der Verweis auf quantenmechanische Rechnungen allein nicht mehr. Um die aus diesen hervorgegangenen Werte einschätzen zu können, muß man angeben, auf welchem Niveau die Rechnungen durchgeführt wurden.

Leider läßt die Qualität der Abbildungen und Schemata im „Carey/Sundberg“ an vielen Stellen Wünsche offen: sie wurden aus dem Original ohne generelle Überarbeitung übernommen, wobei die Texte übersetzt wurden. So fallen selbst im Zeitalter der Graphikprogramme offenbar immer noch mit einfachstem Zeichengerät erstellte Abbildungen unangenehm auf (siehe z.B. S. 102, 258, 311 und 361), obwohl das Verständnis der veranschaulichten Fakten davon oft nicht wesentlich abhängt. Allerdings sollten Abszisse und Ordinate bei einem Diagramm stets beschriftet sein, um Unklarheiten zu vermeiden (siehe z.B. erneut S. 258, 311 und 361). Wenn stereochemische Sachverhalte dargestellt werden, erreicht das Buch das Niveau seiner Konkurrenten in der Regel nicht. So ist beispielsweise die auf S. 623 zu findende Darstellung von Diels-Alder-Addukten für Lernende eher verwirrend als erhelltend und auch der auf S. 783 gemachte Versuch, einen Übergangszustand zu skizzieren, bleibt unbefriedigend, da der Student bei der gewählten Darstellungsweise der Bindungen erst klären muß, ob versehentlich ein fünfbindiges C-Atom kreiert wurde. Ähnliches gilt für die Abbildung auf S. 782 oben. Hier sollte man in zukünftigen Auflagen keine Kosten scheuen und sicherstellen, daß der didaktische Wert des Lehrbuches nicht durch mangelhafte und irreführende graphische Darstellungen sowie einige kleine Fehler und Ungenauigkeiten geschrämt wird.

Leider fehlen sowohl in der amerikanischen als auch in der deutschen Ausgabe des „Carey/Sundberg“ fast gänzlich Querverweise zwischen Teil A und B. Da auch das Sachregister hier nur bedingt weiterhilft, bleibt oft nur das langwierige Durchblättern der einander zugehörigen Kapitel übrig. In dieser Hinsicht könnten die Herausgeber auch unter Beibehaltung der Taktik der „behutsamen Ergänzungen“ die Handhabbarkeit des Buches wesentlich verbessern. Sollten sie diese Arbeit in Angriff nehmen, wäre auch die Wahl der Ergänzungen nochmals zu überdenken, auch wenn dabei die Waagschale entgegen der oben und im Vorwort des Buches erwähnten Intention weiter zu Gunsten der amerikanischen Seite ausschlagen sollte. So scheint uns die Würdi-

gung der inzwischen zu hoher Reife gelangten enantioselektiven *cis*-Hydroxylierung (S. 1379) bzw. Epoxidierung nicht-funktionalisierter Olefine (S. 1381) mit 3,5 bzw. 1,5 Zeilen im Vergleich zur Darstellung anderer stereoselektiver Umsetzungen zu kurz geraten zu sein.

Die deutsche Ausgabe des „Carey/Sundberg“ ist wie das amerikanische Original ein didaktisch ausgezeichnetes Lehrbuch der organischen Chemie, durch das fortgeschrittenen Studenten von den Prinzipien etablierter und neuerer Gebiete dieser Wissenschaft bis an die aktuelle Forschung herangeführt werden. Der Verlag und das Übersetzer/Herausgeber-Team sind mit ihrer Veröffentlichung einem von vielen Professoren und Studenten gehegten Wunsch entgegengekommen. Sie haben den Charakter des Originals durch behutsames Hinzufügen sinnvoller Ergänzungen erhalten und so für eine größere Aktualität und Ausgewogenheit gesorgt, die den Wert des Lehrbuches gegenüber der amerikanischen Ausgabe noch steigert. Der „Carey/Sundberg“ kann Studenten und Doktoranden als sehr gute Grundlage für die Vorbereitung auf Prüfungen und als begleitendes Lehrbuch zu Vorlesungen und Praktika empfohlen werden.

*Stephan Kirschbaum, Herbert Waldmann
Institut für Organische Chemie
der Universität Karlsruhe*

Metals and Ligand Reactivity. Von E. C. Constable. VCH, Weinheim, 1996. 308 S., geb./Broschur 128.00 DM/68.00 DM. – ISBN 3-527-29278-0/3-527-29277-2

Wo finden sich Gemeinsamkeiten von Koordinationschemie, der traditionellen Domäne der Anorganischen Chemie und der Organischen Chemie? Wer eine Antwort auf diese Frage sucht, der sollte einen Blick in das Buch von Edwin C. Constable werfen. In der neuen, vollständig überarbeiteten Fassung geht der Autor dieser Frage nach. Er diskutiert eine Vielzahl von Beispielen, die belegen, daß „anorganische“ Koordinationsverbindungen durchaus „organische“ Reaktionen eingehen können, und daß komplexe Metallionen die Reaktivität „organischer“ Moleküle beeinflussen. Dies führt über spezielle Synthesebeispiele und Aspekte der (Metallo)Supramolekularen Chemie – einer modernen Symbiose von Organischer und Anorganischer Chemie – bis hin zur Bioanorganischen Chemie.

Im ersten Kapitel des Buchs wird der Leser in komprimierter aber anschaulicher Weise mit den Grundlagen der Koordinationschemie (von Kristallfeld- über MO-Theorie bis zu thermodynamischen und kinetischen Betrachtungen von Koordinationsverbindungen) vertraut gemacht. Nachdem die Wirkung von Liganden auf Metallzentren betrachtet wurde, beschäftigt sich das zweite Kapitel mit dem umgekehrten Fall, der Beeinflußung der Liganden durch koordinierte Metalle. Es werden sowohl sterische und konformative als auch elektronische Effekte in die Diskussion einbezogen. Diese ersten beiden Kapitel müssen leider im Rahmen des vorliegenden Buchs relativ kurz ausfallen und können aus diesem Grund nur einen groben Überblick aber kein detailliertes Verständnis vermitteln.

Die Chemie von Carbonylverbindungen und ihrer Derivate ist eines der grundlegenden Gebiete der Organischen Chemie und konsequenterweise steht dieses Thema auch im Mittelpunkt der Kapitel drei bis fünf (3. und 4.: Reaktionen mit Nucleophilen; 5.: Reaktionen mit Elektrophilen). Eine Vielzahl von Beispielen dient der Erläuterung der diskutierten Reaktionsmöglichkeiten.

Das sechste Kapitel beschäftigt sich mit dem Templat-Effekt und der Synthese makrocyclischer Liganden. Die hierbei vorgestellten Ergebnisse werden im siebten Kapitel auf den dreidimensionalen Raum erweitert und führen zur Erläuterung von Begriffen wie z.B. „Supramolekulare Chemie“, „Molekulare Topologie“, „Molekulare Erkennung“ und „self-assembly“.

Die Chemie von Arenen ist das Thema des achten Kapitels. Es wird gezeigt, daß die klassischen Reaktionen aromatischer Verbindungen (z.B. $S_E(Ar)$, $S_N(Ar)$) durchaus auch in der Ligandsphäre von Metallkomplexen stattfinden können. Das neunte Kapitel handelt von Oxidations- und Reduktionsreaktionen und im abschließenden zehnten Kapitel wird die Bedeutung der Reaktivität von Koordinationsverbindungen für biologische Prozesse an einigen ausgewählten Beispielen aufgezeigt. Der Autor schlägt mit diesem Kapitel eine Brücke zu dem Gebiet der Bioanorganischen Chemie. Ausgewählte Beispiele aus der Metallo-Enzym- und Proteinchemie geben eine kurze Einführung in dieses Grenzgebiet zwischen Anorganischer Chemie und Biochemie.

Katalytische Reaktionen von Koordinationsverbindungen werden leider nicht behandelt, obwohl hier doch eine sehr vielversprechende Anwendung koordinationschemischer Prinzipien für die organische Synthese zu finden ist. So wäre die

Sharpless-Epoxidierung ein sehr schönes Beispiel, das zeigt, welche Effizienz (sowohl in der Katalyse als auch in der Stereokontrolle) durch Verwendung von Metallkomplexen erreicht werden kann.

Das vorliegende Buch ist nicht für Leser geschrieben, die sich für Darstellung von Organometallverbindungen (z.B. Carbenkomplexe) und metallorganische Synthesen interessieren. Der Autor beschränkt sich bewußt auf die Behandlung von klassischen „Alfred-Werner“-Komplexen. Damit ist das vorliegende Buch aber eine wunderbare Zusammenstellung von Beispielen zur „Organischen Chemie“ von Koordinationsverbindungen und sowohl für Studenten im Hauptstudium als auch für fortgeschrittene Leser geeignet.

Die klare und anschauliche Darstellungsweise des Autors erleichtert dabei das Verständnis; die übersichtlichen Abbildungen (bei denen sich jedoch noch einige kleinere Fehler eingeschlichen haben; z.B. Figure 2-31: hier stimmen die Ladungen nicht; Figure 3-14: in der postulierten Zwischenstufe fehlt eine NH-Gruppe; der auf Seite 220 abgebildete Ligand 7.57 enthält zwei Methylengruppen zu viel) und die schematischen Darstellungen chemischer Prinzipien helfen beim Vermitteln wichtiger Zusammenhänge. Der Verweis auf weiterführende Literatur ermöglicht dem Leser einen gezielten Einstieg in spezielle Themen. Dabei steht nicht Primärschriftsteller sondern Sekundärliteratur im Mittelpunkt, um eine möglichst breite Informationsvielfalt zu gewährleisten. Auch die Kommentare des Autors zu den Literaturverweisen sind eine gute zusätzliche Orientierungshilfe.

Gegenüber der ersten Auflage von 1990 (erschienen bei Ellis Horwood) ist die ausführlichere Behandlung von Themen der „Supramolekularen Chemie“ hervorzuheben. Die aufgeführten Beispiele und klaren Definitionen zugehöriger grundlegender Begriffe sind mit Sicherheit eine Bereicherung gegenüber der älteren Version des Buches.

Jedem, der sich für die angesprochenen Themen interessiert, kann nur empfohlen werden, sich „Metals and Ligand Reactivity“ von E. C. Constable anzuschaffen.

Markus Albrecht

Institut für Organische Chemie
der Universität Karlsruhe

Multidimensional NMR in Liquids: Basic Principles and Experimental Methods. Von F. J. M. van de Ven†, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1995. 400 S., geb. 85.00 DM. – ISBN 1-56081-665-1

Das vorliegende Buch ist eine moderne Einführung in die multidimensionale NMR-Spektroskopie an Biomolekülen. Es ist für Chemiker, Biochemiker und an strukturellen Fragestellungen interessierte Biologen geschrieben, die sich, ausgestattet mit physikochemischem Rüstzeug, ein tieferes Verständnis der NMR-Spektroskopie erarbeiten wollen. Die mathematischen und physikalischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie sind didaktisch vorbildlich dargestellt und ohne große Vorkenntnisse zu bewältigen. Darüber hinaus werden die eingeführten theoretischen Hilfsmittel durchgängig für die im Anwendungsteil des Buches beschriebenen NMR-Pulseexperimente verwendet und damit wird unmittelbar ein Bezug zur Praxis hergestellt. Als roter Faden ziehen sich ein Peptid (His-Val-Tyr) und ein Protein (Pf3-DNA-Bindungsprotein) als Beispiele durch das Buch, an denen die NMR-spektroskopischen Experimente, die für die Strukturbestimmung von Biomolekülen notwendig sind, angewendet und erläutert werden.

Das Buch ist in sechs Kapitel gegliedert. Das erste Kapitel beschreibt den sogenannten Vektorformalismus der NMR-Spektroskopie und so grundlegende Konzepte wie rf-Pulse und rotierendes Koordinatensystem sowie Phänomene wie off-Resonanz-Effekte, freie Präzession eines Spins, Bloch-Siegert-Effekte und ähnliches. Eine mehr technische Beschreibung der wichtigsten Bauteile eines NMR-Spektrometers sowie der Prozessierungsmethoden schließen sich an. Am Ende des Kapitels wird die Dichtematrix eingeführt, und die Analogie der quantenmechanischen Beschreibung eines Spins im Liouville-Raum mit dem Vektorformalismus herausgearbeitet.

Kapitel zwei beschäftigt sich mit Mehrspinsystemen. Skalare Kopplung und chemische Verschiebung sind die wichtigsten Parameter. Die Beschreibung der Entwicklung eines Mehrspinsystems unter diesen Parametern mit Hilfe des Produktoperatorformalismus, den der Autor des Buches parallel zu Sørensen, Bodenhauen und Ernst entwickelt hat, wird vorgestellt. Der Produktoperatorformalismus mit kartesischen Basisoperatoren nimmt eine zentrale Stellung für die Beschreibung der Experimente im gesamten Buch ein. In diesem Kapitel findet sich zu dem ein kurzer phänomenologischer Verweis

auf die Beschreibung von Relaxation im Produktoperator-Formalismus. Schließlich werden am Ende des Kapitels die wichtigsten Terme des Hamiltonoperators (chemische Verschiebung, Kopplung, rf-Felder) eingeführt und verständlich gemacht.

Das dritte Kapitel beschreibt die eindimensionalen NMR-Experimente im Sinne eines Baukastens. Der 90°- und der 180°-Puls sind die Grundbausteine. Letzterer kann so verschiedene Effekte wie Re-fokussierung der Präzession, Modulation der J-Kopplung, das Erscheinen eines Spinchoos etc. auslösen. In diesem Kapitel werden auch Experimente für die Messung von longitudinaler und transversaler Relaxationszeit, Experimente für die Kalibrierung von Pulsen sowie die gängigen heterokerndetektierten Experimente wie INEPT und DEPT vorgestellt. Kompliziertere Bausteine wie „Composite“-Pulse und Entkopplungssequenzen bilden den Abschluß des Kapitels. Angesichts der Flut von immer neuen und besseren Sequenzen steht hier mehr das Bestreben, dem Leser zu zeigen, worauf er z.B. bei einem neu publizierten Puls oder einer Entkopplungssequenz für die Einschätzung ihrer Leistungsfähigkeit achten muß, im Vordergrund als eine Wertung der derzeit vorhandenen Sequenzen.

Das vierte Kapitel beschäftigt sich mit zweidimensionaler NMR-Spektroskopie. Das historisch erste und einfachste Experiment, das COSY, nimmt die ersten 60 Seiten des Kapitels ein. Wer COSY verstanden hat, der hat die 2D-NMR-Spektroskopie verstanden, ist hier der Leitspruch. So werden an diesem Beispiel wiederum Elemente des Baukastens wie Phasenzyklen, Gradienten, BIRD-Pulse, Vorzeichenunterscheidung in indirekten Frequenzdimensionen (TPPI, States, States-TPPI, etc.), Multiquantenfilter und Klein-Flip-Winkel-Pulse beschrieben. Schließlich werden auch die weiteren grundlegenden Mischschemata für den Transfer von Magnetisierung behandelt, Hartmann-Hahn-Mischen, NOESY- via Nuclear-Overhauser-Effekt, ROESY und TOCSY. Eine Diskussion der heteronuklearen Korrelationsexperimente mit Protonendetektion (HSQC, HMQC, HMBC) schließt sich an. Heterokerndetektierte Korrelationsexperimente, die für biomolekulare Anwendungen fast bedeutungslos geworden sind, werden nicht mehr diskutiert. Den Abschluß des Kapitels bildet eine detaillierte Diskussion der „Coherence Order Pathways“, die die Grundlage für das Design von Phasencyclen und Gradientensequenzen für die Unterdrückung unerwünschter Signale im Spektrum darstellen.