

Molecular Orbitals in Chemistry, Physics, and Biology. A Tribute to R. S. Mulliken. Herausgeg. von P.-O. Löwdin und B. Pullman. Academic Press, New York-London 1964. 1. Aufl., VIII, 578 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 22.—.

„Neben der Schrödinger-Gleichung gibt es ein zweites grundlegendes Gesetz in der Quantenchemie; es lautet $M.O. = \text{Molekül-Orbital} = \text{Mulliken-Orbital}$.“

Mit diesen Worten charakterisieren die Herausgeber im Vorwort des Buches den einzigartigen Anteil von R. S. Mulliken an der Entwicklung der Theoretischen Chemie. Anlässlich seiner Emeritierung erschien ihm zu Ehren dieser Band, der mit 33 Beiträgen aus dem Gebiet der Quantentheorie und Molekülstrukturforschung den Einfluß der Arbeiten und Ideen von R. S. Mulliken eindrucksvoll dokumentiert. Die Beiträge reichen von biographischen Notizen (C. A. Coulson; J. C. Slater) bis zu kurzen Originalmitteilungen; sie beschäftigen sich mit der Weiterentwicklung der SCF-Theorie und Berechnungen an kleinen Molekülen (R. G. Parr; P.-O. Löwdin; G. Berthier; M. Simonetta und E. Gianinetti; W. A. Bingle; L. Pauling; K. Ruedenberg; B. G. Anex und H. Shull; E. Scrocco und J. Tomasi; S. J. Stricker und K. S. Pitzer; T. L. Gilbert), mit der Theorie und Analyse von Molekülspektren (F. A. Matsen und J. C. Browne; A. C. Hurley; S. J. Strickler und M. Kasha; G. Amat und H. H. Nielsen; G. J. Hoijtink; M. Kotani), mit der π -Elektronentheorie (R. McWeeny; E. Heilbronner; I. Fischer-Hjalmars; W. T. Simpson; A. L. H. Chung, M. J. S. Dewar und N. L. Sabelli; T. Nakamura, S. Kwon und H. Eyring; R. Pauncz; T. Nakajima), mit der chemischen Reaktionsfähigkeit (O. Chalvet, R. Daudel und F. Peradejordi; R. D. Brown; K. Fukui), mit der Gruppentheorie (H. C. Longuet-Higgins; J. Serre) und mit der Anwendung der MO-Theorie auf biologische Probleme (A. Pullman und B. Pullman).

Dieses Buch gibt ein recht gutes Bild vom gegenwärtigen Stand der Theoretischen Chemie. Da die meisten Beiträge neben neuen Ergebnissen auch eine zusammenfassende Übersicht über das betreffende Teilgebiet geben, wird dieser Band nicht nur dem Spezialisten, sondern auch demjenigen nützlich sein, der sich nur am Rande für die theoretische Seite der Molekülstrukturforschung interessiert. Besonders R. McWeenys Rechtfertigung und Verallgemeinerung der Hückel-Theorie auf der Grundlage der SCF-Theorie, E. Heilbronners Ableitung der Regeln der Resonanztheorie für angeregte Zustände aus der Hückel-Theorie, I. Fischer-Hjalmars ausführliche Diskussion der semiempirischen Bestimmung der Parameter in der Pariser-Parr-Pople-Theorie sowie R. D. Browns Übersicht über MO-Rechnungen und elektrophile Substitution werden das Interesse des Chemikers finden. Nachdenklich mag die ausdrücklich für Chemiker bestimmte „Elementare Einführung in die SCF-Theorie“ von M. Simonetta und E. Gianinetti stimmen, denn hier wird deutlich, daß im Ausland der mathematisch-theoretischen Ausbildung des Chemikers offenbar sehr viel mehr Bedeutung beigemessen wird als bei uns in Deutschland. M. Klessinger [NB 374]

Applications of NMR Spectroscopy in Organic Chemistry. Illustrations from the steroid field. Von N. S. Bhacca und D. H. Williams. Holden-Day, Inc., San Francisco-London-Amsterdam 1964. 1. Aufl., X, 198 S., 74 Abb., 24 Tab., Ganzl. \$ 7.95.

Dieses Buch will die „grundlegenden Kenntnisse liefern, die nötig sind, um aus einem NMR-Spektrum strukturelle Aussagen zu erhalten“. Die praktischen Beispiele hierzu sind fast ausschließlich dem Steroidgebiet entnommen, so daß es wohl besser gewesen wäre, diese Beschränkung im Titel noch genauer zu bezeichnen, denn es lassen sich an dieser Verbindungsklasse nicht alle wichtigen Anwendungen der Kernresonanz in der organischen Chemie illustrieren. So fehlen Angaben über die spektroskopische Auswirkung intramoleku-

larer Beweglichkeit und über zwischenmolekulare Austauschreaktionen. Auch werden nicht alle in der Praxis häufigen Kopplungs-Typen besprochen, da beispielsweise A_2B_2 - und A_2X_2 -Systeme bei Steroiden selten vorkommen.

Andererseits können viele Aspekte der Protonenresonanz gerade am starren Steroid-Gerüst besonders gut illustriert werden. Die Absorptionen der einzelnen CH-Protonen-Typen werden eingehend besprochen (72 S.), wobei auch feinere Abstufungen der chemischen Verschiebung durch sterische Effekte zur Lösung von Strukturfragen herangezogen werden. Die Faktoren, von denen die vicinalen und geminalen Kopplungskonstanten beeinflusst werden, sind auf 13 Seiten sehr übersichtlich zusammengestellt; dasselbe gilt für die weitreichenden Kopplungen (26 S.). Es ist ein Verdienst der Verfasser, daß sie im Abschnitt über Konfiguration und Konformation (23 S.) ausführlich zeigen, warum die Analyse von ABX-Spektren, deren AB-Teil verdeckt ist, so oft zu falschen Ergebnissen Anlaß gibt; einige Methoden werden angegeben, die hier trotzdem zum Erfolg führen.

Das Werk ist mit vielen vorzüglichen Strukturformeln und ausgezeichneten Spektren ausgestattet. 200 Literaturzitate, teilweise aus dem Jahre 1964, machen es zu einem guten Nachschlagewerk. Es ist auf dem allerneuesten Stand — nicht nur wegen der Besprechung der Doppelresonanz und der 100-MHz-Spektren, sondern ganz besonders, weil es offensichtlich drei bis vier Monate nach Fertigstellung des Manuskripts erschienen ist! Das Buch ist nicht als erste Einführung in die Protonenresonanz gedacht. Es kann aber mit gutem Gewissen jedem Chemiker empfohlen werden, der in der Aufnahme und Auswertung von Spektren so weit gehen möchte, wie es heute aufgrund der Ausrüstung und der Kenntnisse möglich ist — einerlei ob er sich für Steroide interessiert oder nicht.

A. Mannscheck [NB 398]

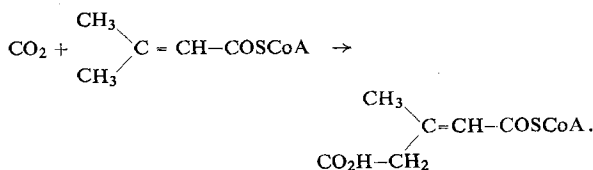
The Biosynthesis of Steroids, Terpenes, and Acetogenins. Von J. H. Richards und J. B. Hendrickson. Frontiers in Chemistry. Herausgeg. v. R. Breslow und M. Karplus. Verlag W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam 1964. 1. Aufl., X, 416 S., einige Abb. u. Tab., geb. \$ 20.35.

In diesem Buch werden mögliche und bewiesene Biosynthesewege für zwei Naturstoffklassen besprochen: Erstens für Acetogenine, die (formal) durch Kopf-Schwanz-Kondensation von Acetat-Einheiten mit oder ohne folgende Umlagerung oder Substitution gebildet werden oder gebildet werden könnten; dazu gehören Fettsäuren, Flavonoide, Chinone, Cumarine, Xanthone, Depside, Makrolide, etc.; zweitens für Terpene, die über das Isopentenylpyrophosphat Acetat-Abkömmlinge sind.

In den zwölf Kapiteln: Prinzipien der Biosynthese-Theorie, Konstruktion der Acetat-Hypothese, Statistische Übersicht über wichtige Naturstoffe, Experimentelle Verifikation, die Isopren-Einheit, Mono-, Sesqui-, Di-, Triterpene, Höhere Terpenoide, Biosynthese des Cholesterins, weitere Umwandlungen des Cholesterins, wird eine eindrucksvolle Zahl von Verbindungen (ein Anhang zählt allein etwa 1000 Acetogenine auf!) mit zahlreichen, wenn auch nicht stets vollständigen Literatur-Zitaten (meist bis 1963) behandelt.

Die Stärke des Werkes liegt in der Fülle des gebotenen Materials und in der rein chemischen Betrachtungsweise sehr vieler postulierter Biosynthese-Schritte, seine ausgesprochene Schwäche dort, wo enzymologische Daten oder Hypothesen besprochen werden. So hätte wohl jeder Enzymologe zum Weglassen des zweiten Kapitels geraten, denn dieses enthält Vieles, woran man sofort Anstoß nehmen muß. Unter anderem heißt es dort etwa, daß viele Naturstoffe von sekundärer oder keiner metabolischen Bedeutung seien, weswegen es aus ökonomischen Gründen vernünftig sei, anzunehmen, daß die Zelle eine möglichst geringe Zahl von Reaktionen für die Produktion von Naturstoffen benutze. In Text und Schemata ist

nicht immer hinreichend klar unterschieden, was Spekulation, Hypothese oder Tatsache ist (z. B. beim seither revidierten Schema der Fettsäure-Synthese, S. 130). Ganz besonders gilt dieser Mangel für die Schreibweise biochemischer Reaktionen; für Reaktionen mit bekannter Stöchiometrie wäre es wünschenswert, alle Reaktionsteilnehmer anzugeben, z. B. Seite 178:



Nach Ausmerzen einiger Irrtümer (wie etwa, daß die Enzyme des Fettsäurecyclus nicht mit S-Acyl-cysteaminen reagieren, S. 128) oder Ungenauigkeiten (im Schema der Biosynthese der Shikimisäure und ihrer Derivate wird nur teilweise eine sterische Schreibweise benutzt; die Bildung von p-Hydroxybenzoyl ohne Shikimisäure-5-phosphat als Zwischenprodukt ist höchst unwahrscheinlich, S. 20/21) dürfte der außerordentliche Wert des Buches als modernes Nachschlagewerk für den Fachmann weiter steigen. Die Ausstattung ist vorzüglich, Druckfehler sind selten.

U. Henning [NB 391]

Analytical Methods for Pesticides, Plant Growth Regulators, and Food Additives (in 4 Bänden). Herausgeg. v. G. Zweig. Academic Press, New York-London 1964. 1. Aufl., Bd. II: Insecticides. XVII, 619 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 23.-; Bd. III: Fungicides, Nematicides and Soil Fumigants, Rodenticides, and Food and Feed Additives. XII, 237 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 12.-; Bd. IV: Herbicides. XIII, 269 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 12.-.

Die erfreulich rasch nach Band I [1] erschienenen Bände II, III und IV behandeln 47 Insektizide einschließlich Akarizide (Bd. II), 14 Fungizide, 5 Nematizide und Bodenbegasungsmittel, 2 Rodentizide, 3 Nahrungs- oder Futtermittel-Zusatzstoffe (Bd. III) und 27 Herbizide (Bd. IV), insgesamt also 98 Wirkstoffe. Das ist ein beträchtlicher Teil der etwa 130 Biozide des amtlichen Pflanzenschutzmittel-Verzeichnisses 1964 der BRD.

In den einzelnen Kapiteln werden nach kurzen Angaben über Zusammensetzung, Bezeichnung, Geschichte, Eigenschaften, Synthese, Toxikologie und Anwendung des besprochenen Wirkstoffes die bekannten Methoden zur quantitativen Gehaltsbestimmung seiner Formulierungen und zur analytischen Ermittlung seiner in Erntegut oder Lebensmitteln verbleibenden Rückstände zusammenfassend und kritisch erörtert und durch Literaturzitate belegt. Dem folgen je eine empfohlene Methode (manchmal auch mehrere) der Formulierungs- und der Rückstandsanalyse mit detaillierter Arbeitsanweisung.

Die von namhaften Sachkennern bearbeiteten, klaren Analysenvorschriften machen die auch äußerlich ansprechenden Bände zu einer zuverlässigen Laboratoriumshilfe für den Analytiker. Zu wünschen ist, daß der Herausgeber sein wertvolles Werk recht bald durch Ergänzungsbände vervollständigen und dann aktuell halten möge. Die stürmische Entwicklung des chemischen Pflanzenschutzes und die immer lauter werdende Forderung nach routinemäßiger Kontrolle der Lebensmittel auf Pflanzenschutzmittel-Rückstände hin verlangen die Ausarbeitung stets neuer, sicher und schnell zu handhabender Analysenverfahren; der Lebensmittelkontrolleur muß Analysenmethoden für jedes einzelne verwendete Pflanzenschutzmittel zur Hand haben. Zudem besteht oft ein Bedürfnis, zweifelhafte Analyseergebnisse durch andere Methoden zu überprüfen. In den jetzt vorliegenden Bänden fehlen neben neueren Wirkstoffen, die analytisch vielleicht noch nicht genügend geprüft worden sind, auch manche altbekannte Biozide, wie beispielsweise in Band II das wichtige Insektizid Lindan.

[1] Vgl. Angew. Chem. 77, 358 (1965).

Der weiten Verbreitung wegen, die das Werk ohne Zweifel finden wird, scheint es ratsam, die Wirkstoffe künftig generell mit den vom Technischen Komitee TC 81 der Internationalen Standardisierungs-Organisation (ISO) festgelegten „Common Names“ zu benennen, statt mit Handelsnamen ihrer Formulierungen, die oft nicht allgemein bekannt sind (z. B. „Dylox“ für den Wirkstoff Trichlorphon).

H. Maier-Bode [NB 392]

Handbuch der Spurenanalyse. Von O. G. Koch und Gertrud Koch-Dedic. Die Anreicherung und Bestimmung von Spurenelementen unter Anwendung extraktiver, photometrischer, spektrochemischer, mikrobiologischer und anderer Verfahren. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg-New York 1964. 1. Aufl., XVI, 1232 S., 273 Abb., Gzln. DM 226.-.

Das Handbuch behandelt im allgemeinen Teil Maßeinheiten, Nachweis- und Bestimmungsmethoden sowie Trennungs- und Anreicherungsmethoden von Spurenelementen, ferner die Arbeitstechniken und geht allgemein auf die Bewertung analytischer Verfahren ein. Der spezielle Teil enthält Kapitel über Probenvorbereitung, Extraktionstechniken, Anwendungsbereiche von Extraktionsmitteln und 793 Seiten über die Bestimmung der (alphabetisch geordneten) Elemente Ag, Al, As, Au, B, Be, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Ge, Hf, Hg, In, Ir, Mg, Mn, Mo, Nb, Ni, Os, P, Pb, Pd, Pt, Re, Rh, Ru, Sb, Sc, Se, Seltene Erden, Si, Sn, Ta, Te, Th, Ti, Tl, U, Transurane, V, W, Y, Zn, Zr. Weiter findet man Abschnitte über die Bestimmung von Elementgruppen in Wasser, biologischem Material, Metallen und Legierungen, Böden und Gesteinen und mikrobiologische Methoden zur Bestimmung von Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Zn, K, P. Ausführlichere Arbeitsvorschriften sind überwiegend für Trennungen, photometrische und mikrobiologische Bestimmungen, seltener für spektrographische oder polarographische Verfahren angegeben. Das Autorenverzeichnis umfaßt etwa 4280 Namen mit etwa 3800 Literaturstellen, das Sachverzeichnis 23 Seiten.

Das vorliegende Werk ist für den Praktiker bestimmt. Es gibt erstmals eine nach Elementen und Stoffgruppen geordnete Zusammenfassung der Verfahren der anorganischen Spurenanalyse. Der gut lesbare Text und die zahlreichen Übersichtstabellen enthalten eine Fülle experimentellen Materials. Stichproben unter den deutschen Autoren ergaben eine recht vollständige Zitierung. Die zahlreichen Arbeitsvorschriften erübrigen häufig ein Nachschlagen in der Originalliteratur. Druck und Ausstattung – leider auch der Preis – entsprechen den hohen Anforderungen des Verlags.

Ohne die Leistung der in einem Eisenhüttenlaboratorium tätigen Autoren zu schmälern, seien einige kleinere Wünsche für eine Neuauflage geäußert: Es sollten auch die Alkalimetalle und Halogene aufgenommen und im Unterschied zur Monographie von Sandell die nicht-photometrischen Methoden noch mehr berücksichtigt werden. Eine Wertung der speziellen Bestimmungsverfahren könnte dem Analytiker deren Auswahl erleichtern. Störend ist, daß die Literaturzitate jeweils am Ende der vielen einzelnen Abschnitte in text-chronologischer Folge gebracht werden. Eine alphabetische Anordnung nach Autorennamen am Ende des Buches würde das mühsame Aufsuchen von Kapitelfenden sowie Mehrfachzitierungen ersparen und eine zusätzliche Sichtung der Literatur nach Autorennamen erleichtern.

Die Anlage des Werkes gibt Anlaß, auf die zukünftige Entwicklung der Spurenanalyse hinzuweisen: Spurenanalyse bedeutet den Nachweis von weniger als 0,01 % einer Substanz neben hohem Überschuß an Fremdstoffen, der Matrix, wobei diese die Analysenmethode bestimmt. Hohe Empfindlichkeit und Selektivität sind meist nur über vorausgehende chemische Trennungen zu erreichen; das erfordert oft Einwaagen von Dezi- bis Kilogrammen. Eindringlich ist darauf hinzuweisen, daß eine chemische Trennung wegen der Verunreinigungsgefahr, dem hohen Schwierigkeitsgrad und Zeitbedarf immer unerwünscht ist. Allerdings können nur einzelne instrumentelle Methoden ganz darauf verzichten, so – außer der nicht extrem empfindlichen Spektrographie und