

**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. = Molekül-Orbital = 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. Biegel; 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  $\pi$ -Elektronentheorie (*R. McWeeny; E. Heilbronner; I. Fischer-Hjalmars; W. T. Simpson; A. L. H. Chung, M. J. S. Dewar und N. L. Sabeli; 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-

lärer 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. Mannschreck* [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 Biosynthese-Wege 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