

HMO — Hückel Molecular Orbitals. Von *E. Heilbronner* und *P. A. Straub*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966. 1. Aufl., 816 S., Loseblatt-Heftung DM 72.—.

Es bürgert sich auch bei uns immer mehr ein, daß man, um die Eigenschaften bestimmter Moleküle qualitativ zu verstehen und mögliche Reaktionsmechanismen zu diskutieren, auf die Ergebnisse von Rechnungen nach der Hückelschen Molekül-Orbital-Methode (HMO) zurückgreift, anstatt sich, wie früher üblich, mit dem Hinschreiben „mesomerer Grenzformeln“ zu behelfen. Voraussetzung für solch eine systematische Anwendung der HMO-Methode in der chemischen Praxis ist natürlich, daß man HMO-Rechnungen nicht erst durchführen muß, sondern daß man ihre Ergebnisse nur nachzuschlagen braucht. Das Erscheinen des hier besprochenen Tabellenwerkes, mit einer knappen, aber klaren Anleitung zur Benutzung, ist aus diesem Grund zu begrüßen.

Für den experimentell arbeitenden Chemiker kommt es nicht so sehr darauf an zu verstehen, unter welchen Voraussetzungen und mit welchen Einschränkungen die HMO-Theorie aus der Quantenmechanik abgeleitet werden kann. Wichtig ist vielmehr, daß er mit den Ergebnissen von HMO-Rechnungen etwas anfangen kann, daß er aus Molekulardiagrammen, aus dem Schema der Orbitalenergien, eventuell auch aus den Polarisierbarkeiten und weiteren Zahlenwerten chemisch relevante Schlüsse ziehen kann. Dazu ist nicht nur das zusätzliche Studium eines Lehrbuches der MO-Theorie erforderlich, sondern auch eine Menge Erfahrung. An Hand der vorliegenden Tabellen kann man diese Erfahrung wahrscheinlich rascher sammeln.

Es sei daran erinnert, daß man mit Hilfe der HMO-Methode nur die π -Elektronensysteme ungesättigter Verbindungen erfassen kann, man also auf Fragen, die speziell die σ -Bindungen betreffen, keine Antwort erwarten darf. Die Zahl der möglichen π -Elektronensysteme ist so groß, daß Vollständigkeit natürlich nicht angestrebt werden kann. Immerhin sind in dem Buch rund 800 Systeme tabelliert, angefangen mit einfachen Ketten und Ringen bis zu recht komplizierten Kombinationen zwischen Ringen verschiedener Größe und verzweigten Ketten. Die wichtigsten kata- und perikondensierten Aromaten findet man ebenso wie eine große Zahl ihrer 5- und 7-Ring-Analoga.

Falls man an Kohlenwasserstoffen interessiert ist, die in dieser Tabelle fehlen, so braucht man nur das mitpublizierte FORTRAN-Programm auf Lochkarten zu stanzen und zusammen mit Datenkarten beim nächstgelegenen Rechenzentrum abzugeben.

Verbindungen mit Heteroatomen sind nicht aufgeführt. Das ist verständlich, weil die Wahl geeigneter Heteroatomparameter nicht unproblematisch ist und weil aus diesem Grund und anderen Gründen (beispielsweise weil die σ — π -Wechselwirkung bei Heteromolekülen stärker ins Gewicht fällt) die mit der HMO-Methode gewonnenen Zahlenwerte für Heteromoleküle wesentlich kritischer betrachtet werden müssen als diejenigen für alternierende Kohlenwasserstoffe.

Trotzdem lassen sich die Tabellen auch für Heteromoleküle verwenden. Diese kann man in erster Näherung durch die ihnen isoelektronischen Kohlenwasserstoffe ersetzen, während sich die ungefähren Molekulardiagramme in höherer Näherung aus den angegebenen Zahlenwerten, insbesondere den „Polarisierbarkeiten“, einfach (d.h. durch Multiplikationen und Additionen) berechnen lassen. Ähnlich lassen sich auch zusätzliche Querbindungen, eventuell auch eine mögliche Bindungsalternierung, störungstheoretisch leicht berücksichtigen. Ob die „Polarisierbarkeiten“ — so nützlich sie sind, um „Störungen“ am Molekül zu erfassen — in der Praxis viel Anwendung finden werden und ob die umfangreiche Darstellung daher gerechtfertigt ist, bleibt eine andere Frage.

Man darf schließlich nicht vergessen, daß genauere MO-Rechnungen (etwa nach Pariser-Parr) die HMO-Diagramme

nur qualitativ, aber nicht quantitativ reproduzieren würden, daß aber auch die genauesten heute möglichen Rechnungen von der „letzten Wahrheit“ noch weit entfernt sind — womit aber nichts gegen die Nützlichkeit der HMO-Methode gesagt sei.

Die Loseblatt-Heftung hat den Vorteil, daß man die Ordnung nach Belieben ändern und neue Blätter hinzufügen kann. Sie hat aber auch Nachteile. So erhielt der Rezensent sein Exemplar mit einer durch den Transport beschädigten Mechanik.

W. Kutzelnigg [NB 567]

Advances in Heterocyclic Chemistry. Band 5. Herausgeg. von *A. R. Katritzky, A. J. Boulton u. J. M. Lagowski*. Academic Press, New York-London 1965. 1. Aufl., XIV, 395 S., 395 Abb., \$16.—.

R. Zahradník stellt im ersten Aufsatz auf 67 Seiten theoretische Betrachtungen über die Elektronenstruktur, die daraus folgende Reaktivität und über einige physikalische Eigenschaften heterocyclischer Schwefelverbindungen an. Ausgehend vom Modell für die Atom-Orbitale des Schwefels werden Berechnungen der Molekularorbitale für Schwefelverbindungen gebracht und verglichen mit entsprechenden Carbocyclen angestellt.

Der zweite Aufsatz von *R. Zahradník* und *J. Koutecký* umfaßt theoretische Studien auf Grund der physikalischen Eigenschaften und der Reaktivität von Stickstoffheterocyclen („Azinen“) (49 S.). Diese Arbeit bringt in vorzüglicher und übersichtlicher Weise eine sonst in dieser Vollständigkeit nicht existierende tabellarische Zusammenstellung der Spektraldaten, der polarographischen Halbstufenpotentiale, der π -Elektronen-Dichten sowie der Basizität und der chemischen Reaktivität von Mono-aza-heterocyclen.

Von *F. Kurzer* stammt der Artikel über 1,2,4-Thiadiazole (85 S.), einer Substanzklasse, die erst in den letzten zehn Jahren eingehender untersucht wurde. Es werden die inzwischen erarbeiteten Synthesen gebracht, unter denen die von *J. Goerdeler* gefundenen besonders hervorstechen. In weiteren Kapiteln werden die chemischen und physikalischen sowie die physiologischen und pharmakologischen Eigenschaften behandelt.

R. A. Heacock schrieb den Beitrag über Aminochrome (85 S.), die tiefroten bis violetten Oxidationsprodukte von 3,4-Dihydroxy-phenyläthylamin und seinen Derivaten (Dopamine). Es werden die Bildungsmöglichkeiten, die präparativen Verfahren und der Bildungsmechanismus diskutiert. Das physikalische Verhalten, insbesondere die chromatographischen und spektralen Daten, sind übersichtlich zusammenge stellt. Die chemischen Eigenschaften, die Stabilität, Umlagerungs- und Kondensationsreaktionen werden ausführlich beschrieben. Eingehend wird auch auf die Bedeutung der Aminochrome in Medizin und Biologie hingewiesen, insbesondere für die Melaninbildung in den dunklen Pigmenten oder den Adrenochrom-Metabolismus.

B. S. Thyagarajan behandelte das Gebiet der aromatischen Chinolizine auf 23 Seiten. Er beschreibt ausführlich die Synthesen der bekannten Chinolizin-Derivate sowie die Reaktionsmöglichkeiten und die UV- sowie IR-Spektren.

Der letzte Aufsatz von *N. K. Kochetkov* und *A. M. Likhoshersov* bringt auf 50 Seiten einen Auszug aus 125 Originalarbeiten über die Fortschritte in der Pyrrolizidin-Chemie. Die beschriebenen Synthesen werden durch reichliche, klare Formelbilder unterbaut. Ein Kapitel ist der relativen und absoluten Konfiguration sowie stereochemischen Umwandlungen der Pyrrolizidin-Basen gewidmet. Ausführlich wird auch über die Reaktionen und Ringspaltungen berichtet. Eine Be trachtung über die Biogenese natürlich vorkommender Pyrrolizidine, ausgehend vom Ornithin oder β -Hydroxy-ornithin, schließt den Aufsatz ab.

In dem Buch findet sich eine ausgewogene Mischung theoretischer und präparativer Forschungsergebnisse über spezielle Heterocyclen. Die Gestaltung des Buches ist wiederum hervorragend geglückt, so daß sich dieser Band würdig an die vorhergehenden anschließt und allen „heterocyclisch Interessierten“ ein nützlicher Ratgeber sein wird.

W. Ried [NB 530]

The Alkaloids, Chemistry and Physiology. Von R. H. F. Manske. Bd. VIII: The Indole Alkaloids. Academic Press Inc., New York-London 1965. 1. Aufl., 861 S., geb. \$ 32,00.

Von 1949 bis 1955 faßten R. H. F. Manske und H. L. Holmes gemeinsam mit weiteren namhaften Autoren die derzeitigen Kenntnisse über Chemie und Physiologie der Alkaloide in einem fünfbandigen Handbuch zusammen. Es wurde die wichtigste Informationsquelle über dieses Naturstoffgebiet und ist darin nach wie vor unübertroffen. 1960 erschienen die Ergänzungsbände VI und VII. Der jetzt vorliegende, besonders umfangreiche Ergänzungsband VIII ist den Ergebnissen gewidmet, die nach 1960 allein über Indolalkaloide erzielt wurden. Um die rasche Entwicklung dieser Alkaloidgruppe zu kennzeichnen, schrieb Arthur Stoll^[1], als er die Bände VI und VII in dieser Zeitschrift besprach: „Gewaltig ausgedehnt hat sich das Gebiet der Indolalkaloide, was schon äußerlich zum Ausdruck kommt. In Bd. II umfaßte das von L. Marion geschriebene Kapitel 138 Seiten, während der im Ergänzungsband VII von J. E. Saxton verfaßte Abschnitt auf 200 Seiten angewachsen ist“. Nun sind es 861 Seiten! Das ist darauf zurückzuführen, daß die Indolalkomplexe unter den Alkaloiden eine der umfangreichsten und medizinisch wertvollsten Gruppen bilden. So kennt man jetzt etwa 600 Indolalkaloide, und 50 bis 100 werden in jedem Jahr neu isoliert und aufgeklärt. Als therapeutisch wichtige Vertreter seien Reserpin sowie die Alkaloide aus Mutterkorn und Curare genannt. Der Herausgeber R. H. F. Manske und die elf Mitauteuren haben die für den Ergänzungsband eines Handbuches ideale Stoffauswahl getroffen. Der Inhalt ist überwiegend neu und enthält von dem Material der vorhergehenden Bände nur soviel wie nötig ist, um die Kapitel selbständig zu machen. Auf diese Weise gibt der Band in seinen 22 Kapiteln ein eindrucksvolles Zeugnis dafür, wieviel in fünf Jahren erreicht, wieviel neue Alkaloide aufgeklärt und welche modernen Methoden dabei angewendet wurden. An diesen Erfolgen haben die Autoren entscheidenden Anteil.

So bilden Synthese und Stereochemie des Ergotamins einen Höhepunkt im Kapitel von A. Stoll und A. Hofmann über Ergotalkaloide, das von 28 Seiten in Band VII auf 53 Seiten angewachsen ist. Ebenfalls beträchtlich erweitert wurde die Beschreibung der Curare-Alkaloide durch A. R. Battersby und H. F. Hodson. Darin wurde der Aufklärung der dimeren Alkaloide des Calebassencurare durch die Autoren und die Arbeitsgruppen von H. Schmid und Th. Wieland gebührende Beachtung gezollt.

Der Herausgeber hat fünf ausgezeichnete Kapitel über die von ihm untersuchten Calycanthaceen- und andere Alkaloide geschrieben. Hier findet sich auch die von R. B. Woodward sowie von M. Robertson durch eine Röntgenstrukturanalyse gleichzeitig vollendete Aufklärung des durch seine eigenartige Sechsring-Struktur bemerkenswerten Calycanthins.

E. Schiltler behandelt die Fortschritte der Chemie des von ihm aufgeklärten Reserpins und ähnlicher Indolalkaloide. Man erfährt aus berufener Quelle, wie die schon in Bd. VII beschriebene Reserpin-Totalsynthese von R. B. Woodward inzwischen modifiziert wurde, so daß dieses therapeutisch wertvolle Alkaloid nun synthetisch ebenso gut zugänglich ist wie aus Rauwolfia-Arten.

In vier Kapiteln über Vinca-, Iboga-, Pentaceras- und Ajmalin-Alkaloide beschreibt W. I. Taylor die Isolierung und Strukturaufklärung einer sehr großen Anzahl neuer Alkaloide binnen weniger Jahre. Die Kapitel schildern zugleich einen der ersten Triumphzüge der Massenspektrometrie, die hieran

durch K. Biemann und C. Djerassi hervorragenden Anteil hat. In besonderem Maße gilt dies auch für die eingehende Beschreibung der Aspidosperma-Alkaloide durch B. Gilbert. G. F. Smith, E. Coxworth und W. I. Taylor geben Darstellungen der nun recht abgerundeten Gebiete der Strychnos-Alkaloide, des Physostigmins und des biogenetisch bedeutungsvollen Cinchonamins. Der Autor des Kapitels über Indolalkaloide von Band VII, J. E. Saxton, hat in sechs hervorragenden Zusammenfassungen neue Errungenschaften auf dem Gebiete der Gelsemium- und anderer Alkaloide beschrieben.

Bedingt durch die vor 16 Jahren festgelegte Einteilung des Handbuches konnten die Fortschritte der biogenetischen Untersuchungen nur verhältnismäßig wenig berücksichtigt werden.

Es kann kein Zweifel daran bestehen, daß Herausgeber und Mitauteuren – Autoritäten ihres Fachgebietes – mit dem Ergänzungsband VIII eine der besten und anregendsten Monographien der Naturstoffchemie gelungen ist. Das Buch wird nicht nur von den auf dem Alkaloidgebiet tätigen Chemikern, Botanikern und Pharmakologen, sondern auch von allen denjenigen gelesen werden, die sich für bedeutende mechanistische und stereochemische Erkenntnisse sowie die modernen Methoden zur Strukturmöglichkeit interessieren.

B. Franck [NB 540]

Comprehensive Biochemistry. Herausgeg. von M. Florkin und E. H. Stotz. Bd. 16: Hydrolytic Reactions; Cobamide and Biotin Coenzymes^[1]. Elsevier Publishing Company, Amsterdam-London-New York 1965. 1. Aufl., XII, 267 S., 10 Abb., Dfl. 37,50 (Subskr. Dfl. 30,00).

Aus der Vielzahl der enzymatischen Systeme werden einige Höhepunkte ausgewählt und musterhaft dargestellt, nämlich die Hydrolasen, deren Wirkungsweise als Säure-Base-Katalysatoren in den letzten Jahren weitgehend aufgeklärt werden konnte, und die mit Cobamiden und Biotin als Cofaktoren arbeitenden Enzyme der Isomerisierung und Carboxylierung. – Bei den Esterasen ist besonders durch Strukturvariation der Substrate und durch Hemmstoffe ein tiefer Einblick in die Anordnung des aktiven Zentrums erhalten worden, worüber Oosterbaan und Jansz berichten. Die Rolle der Phosphatasen im Auf- und Abbau der Zellsubstanz wird von Morton (in einem posthum erschienenen Artikel) in gewohnter Klarheit geschildert. Ein besonders aktueller Abschnitt, der, wie auch die anderen, durch die eigene Erfahrung des Autors (Cunningham) interessante Aspekte erhält, diskutiert die Serin-Proteasen. Hier wird ein breiter Raum den heute bereits auf weitere Enzymmechanismen übertragenen Vorstellungen über die Bildung aktiver Enzym-Substrat-Komplexe gewidmet und der Leser über die chemischen und physikalischen Grundlagen dieser Gedankengänge unterrichtet. –

Ein kleines Meisterwerk in Bescheidenheit und Bescheidenheit ist das Kapitel über die Cobamid(B₁₂)-Coenzyme, in dem von autorisierter Seite (Weisbach, Peterkofsky und Barker) konzise und prägnant die wesentlichen Tatsachen zusammenge stellt sind. Ein wenig anders sind die Gewichte im Abschnitt über die Biotin-Carboxylasen von Ochoa und Kaziro verteilt. Auch hier bringt jedoch die Diskussion alles Nötige und Bekannte.

Auch dieser Band ist wieder ohne Zweifel gut gelungen. Überdenkt man aber den weiteren Verlauf des Unternehmens, stellt sich doch die Frage, ob die spezielle Vollständigkeit, für die ein hoher Preis gezahlt werden muß, nicht ein Luxus ist. Man sollte die Bände nicht in einem Gesamtwerk unterbringen, bei dem der Wunsch nach Komplettierung der Reihe wach bleibt und das doch kein vollständiges Handbuch der Biochemie werden wird, sondern in Monographien, aus denen sich der Interessent das ihm Zusagende aussuchen kann und die durch Neuauflagen auch leichter aktuell gehalten werden können.

L. Jaenicke [NB 539]

[1] Angew. Chem. 74, 885 (1962).

[1] Vgl. Angew. Chem. 76, 868 (1964).