

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. Zahradnik 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 Vergleiche mit entsprechenden Carbocyclen angestellt.

Der zweite Aufsatz von R. Zahradnik 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 (Dopa-Amine). Es werden die Bildungsmöglichkeiten, die präparativen Verfahren und der Bildungsmechanismus diskutiert. Das physikalische Verhalten, insbesondere die chromatographischen und spektralen Daten, sind übersichtlich zusammengestellt. 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. Thygarajan 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. Likhoshershtov 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 Betrachtung über die Biogenese natürlich vorkommender Pyrrolizidine, ausgehend vom Ornithin oder β -Hydroxy-ornithin, schließt den Aufsatz ab.