

Molecular Structure and Energetics. Herausgegeben von J. F. Liebman und A. Greenberg. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, Deerfield Beach, FL (USA) 1986. Vol. 1: **Chemical Bonding Models**, XIV, 360 S., geb. DM 240.00 (Subskriptionspreis: DM 210.00). – ISBN 3-527-26344-6; Vol. 3: **Studies of Organic Molecules**, XIV, 385 S., geb. DM 240.00 (Subskriptionspreis DM 210.00). – ISBN 3-527-26477-9

Eine neue „open-end“-Reihe wurde begonnen, und die bereits erschienenen Bände 1 und 3 mit 360 bzw. 385 Seiten wurden von der US-Tochter der VCH Verlagsgesellschaft, unserem alten Freund Verlag Chemie, in der gleichen ansprechenden Weise gedruckt, wie wir es gewohnt sind. (Der Einband ist nicht nach meinem Geschmack, aber *de gustibus non est disputandum*.)

Beide Bände haben jeweils ein Oberthema; dabei wurden die aufgenommenen Beiträge (und viele andere) sinnvoll ausgewählt. Jedem Autor wurde viel Spielraum in der Gewichtung von Theorie und Experiment sowie im persönlichen Stil gelassen. Dies wird vielleicht am deutlichsten in den Kapiteln, die von den Herausgebern selbst geschrieben wurden oder an denen sie beteiligt sind. Das Niveau der Beiträge ist fast ausnahmslos sehr hoch.

Ein Vergleich mit zwei ähnlichen, ebenso gut gestalteten Reihen („Structure and Bonding“ und „Topics in Current Chemistry“) ergibt einen ähnlichen Umfang und ähnliche Homo- oder Heterogenität. Offensichtlich ist es aber billiger, in der DDR oder auch in der Bundesrepublik Deutschland drucken zu lassen, als in den USA.

Meine Eindrücke von Kapiteln, mit deren Thema ich nicht so vertraut bin, habe ich mit den Meinungen erfahrener Kollegen verglichen. Doch sie bleiben hier ungenannt; für jedes Fehlurteil bin ich allein verantwortlich.

Band 1 besteht aus neun Kapiteln, deren erstes (15 Seiten) von L. Pauling und Z. S. Herman stammt. – Eine sehr schöne Idee für ein Buch über die chemische Bindung. Aber obwohl man, mich eingeschlossen, stets etwas von Pauling lernen kann (wenn auch Vitamin C unerwähnt bleibt), muß ich doch leider meine Enttäuschung bekennen. Als ich die erste Hälfte des Titels las, „The Nature of the Chemical Bond Fifty Years Later“, freute ich mich schon auf einen richtigen Genuß. Ich hatte vom Meister eine tiefergehende Darstellung und weiterführende Ausblicke erwartet, als er tatsächlich gibt. Der Untertitel „The Relative Electronegativity of Atoms Seen in Perspective“ dagegen trifft zu. Ich hätte nur nach nunmehr 50 Jahren einen breiteren Überblick über die Natur der chemischen Bindung erwartet, womöglich auch unter Verwendung von mehr Information aus „the work of such investigators as Roald Hoffmann“. Mein Urteil mag aber getrübt sein durch den Eindruck, den das erste Kapitel (von D. J. Cram) in einem zweibändigen Werk über Cyclophane auf mich machte.

H. A. Bent behandelt in Kapitel 2 das Thema „Isoelectronic Molecules“ unglaublich gedrängt (30 Seiten!), wie es nur ein führender Experte kann; das Kapitel erläutert die verwendeten Konzepte an gut ausgewählten Beispielen. Es tat mir leid, als dieses wundervoll geschriebene Kapitel zu Ende war. Ich hätte gerne noch den Begriff „isobal“ behandelt gesehen.

Das dritte Kapitel von J. F. Liebman und J. Simons behandelt auf 49 Seiten „Carbenes: A Study in Quantitative and Qualitative Theory“. Da zu Carbenen zahlreiche Übersichtsartikel existieren, die den Syntheseaspekt betonen, ist dieser theoretische Beitrag besonders wertvoll.

In Kapitel 4 betrachtet M. S. Gordon „Theoretical Studies of Multiple Bonding to Silicon“ (22 Seiten). Schon der erste Satz des Autors macht klar, wie schnell sich dieses

neue Forschungsgebiet entwickelt. Die Kürze des Kapitels ist in der Neuheit des Gebietes begründet, und obwohl die Darstellung schon sehr umfassend ist, hätte doch gemeinsam mit der Si=P-Bindung auch die Si=N-Bindung berücksichtigt werden können. Der Autor vermag sogar einige Veröffentlichungen von 1985 zu zitieren, aber seither ist schon wieder sehr viel erschienen. Es ist bedauerlich, daß hier kein Addendum (wie zu Band 3) existiert, um etwas aktueller zu werden. Dennoch ist an dieser Stelle anzumerken, daß die Veröffentlichung relativ schnell geschah und durchgehend auf viele Publikationen von 1984 verwiesen wird.

Enttäuschend ist im Gegensatz dazu Kapitel 5 von R. B. King über „Topological Relationships in Molecular Structures and Energetics“ (26 Seiten). Dieser Beitrag bleibt an der Oberfläche, und darüber hinaus ist das aktuellste Literaturzitat ein 1983 vom selben Autor zum selben allgemeinen Thema veröffentlichter Artikel. Ich hätte erwartet, daß ein Kapitel mit diesem Titel etwas mehr zur Graphentheorie für einfache planare organische Verbindungen enthielte, wenn schon nichts zu den wenigen Systemen, die sich nicht mit planaren Graphen behandeln lassen. Vielleicht hätte ein enger gewählter Titel weniger große Erwartungen geweckt.

Kapitel 6 von T. P. Fehlner und C. E. Housecroft behandelt „Boranes and Heteroboranes“ (59 Seiten). Für den Nicht-Fachmann ist es eine gute Einführung in die Strukturen von Clusterverbindungen, wobei die des Bors die wohl vielseitigsten sind. Auch in Kapitel 5 werden Cluster erwähnt; hier hätten die Herausgeber für eine etwas festere Bindung zwischen den Kapiteln sorgen können, statt sie einfach aneinander zu reihen.

J. K. Burdett schreibt in Kapitel 7 (65 Seiten) über „Structural-Electronic Relationships in the Solid State“. Auch hier ist wieder bedauernd anzumerken, daß nur zwei Verweise auf (eigene) Arbeiten von 1985 enthalten sind. Dennoch handelt es sich um einen exzellenten Überblick mit einem bunten Strauß von Molekülen als Beispielen. Dieses Kapitel ist eines der besten in dieser Reihe.

Kapitel 8 der beiden hervorragenden Autoren L. J. Schaad und B. A. Hess, Jr., über „A Detailed Derivation of the Schrödinger Equation“ (42 Seiten) ist selbst in einem Buch mit einem derart umfassenden Titel fehl am Platz, ungeachtet der Anmerkungen im ersten Abschnitt. Auch Theoretiker, die ich hierzu befragt habe, sehen keine Rechtfertigung für die Aufnahme in diesen Band.

Kapitel 9 von J. E. Del Bene über „Quantum Chemical Reaction Enthalpies“ sollte keinen Organiker abschrecken. Der interessante Darstellung wurde ein sehr hilfreicher Anhang zu Basissätzen und der Notation verschiedener Methoden hinzugefügt.

Band 3 besteht aus sieben Kapiteln, deren Themen fast keinen Bezug zueinander haben. Obgleich so heterogen, liegt hier eine Sammlung interessanter Darstellungen vor, von denen einige spezieller, andere allgemeiner gehalten sind. Ich fand letztere in den meisten Fällen nützlich, aber ich bin sicher, daß andere Leser die spezielleren Themen je nach ihren Interessen beurteilen werden.

Kapitel 1 ist eine kompetente Übersicht von S. F. Nelsen über „Hydrazine-Hydrazine Cation Electron Transfer Reactions“ (56 Seiten), ein Gebiet, zu dem dieser Autor auch das meiste beigetragen hat. Indem das Kapitel relatives Verhalten prinzipiell mit Konformationsbetrachtungen beschreibt, ist es eine Goldgrube an Informationen.

Kapitel 2 von G. R. Stevenson über „Stabilization and Destabilization of Aromatic and Antiaromatic Compounds“ (27 Seiten) ist für mich nur ein weiteres Exemplar der Bücher oder Artikel, in denen auf dieser armen Krea-

tur herumgehackt wird. Ich sage das allen Ernstes, aber die ironische Bemerkung von E. Heilbronner über 'Schizoaromatizität', d. h., daß sich eine Verbindung nach einem Kriterium für aromatisch hält, nach einem anderen hingegen nicht, faßt meine Ansichten hierzu zusammen. Der Schwerpunkt liegt auf Annulenen, und abgesehen von einer Handvoll neuerer Arbeiten des Autors selbst stammen die zitierten Publikationen überwiegend aus den sechziger und siebziger Jahren. Ich sehe keine Notwendigkeit für ein solches Kapitel.

Kapitel 3 von R. P. Johnson über „Structural Limitations in Cyclic Alkenes, Alkynes, and Cumulenes“ (56 Seiten) verweist auf eine große Zahl von Publikationen aus den späten siebziger und den achtziger Jahren bis einschließlich 1985. Es ist eine nützliche Übersicht auf neuestem Stand, die ansprechend Theorie und Experiment vereint. Ich vermisste einen ausdrücklichen Bezug auf Sondheimers klassische Arbeit, die vielleicht gut in die Diskussion gepaßt hätte.

Kapitel 4 von B. F. Smart behandelt „Fluorinated Organic Molecules“ (51 Seiten). (Als bejahrtum Konservativen hat mir die Anmerkung zur Umrechnung von kcal/mol in SI-Einheiten Spaß gemacht. In Kapitel 6 wird diese Umrechnung auf koscherere Art behandelt.) Diese Übersicht ist eine ausgezeichnete Ergänzung zu einer anderen desselben Autors (Zitat [2]). Sehr schön aufgezeigt werden Schwierigkeiten mit der experimentellen Genauigkeit und Probleme bei Rechnungen.

Kapitel 5 von A. Greenberg und T. A. Stevenson über „Structures and Energies of Substituted Strained Organic Molecules“ (74 Seiten) ist eine erwartungsgemäß gute Fortsetzung der Liebman-Greenberg-Monographie zum gleichen Thema. Es ist eine ausgezeichnete Quelle für aktuelle experimentelle und berechnete Daten.

Kapitel 6 von J. F. Liebman hat recht wenig mit „Strain“ zu tun. Es trägt den Titel „Macroincrementation Reactions: A Holistic Estimation Approach to the Properties of Organic Compounds“ (62 Seiten). Fortgeschrittene Studenten und auch ihre Lehrer täten gut daran, an der schön geschriebenen Geschichte von Bildungswärmen und deren korrekter Anwendung Gefallen zu finden und sich daran zu erinnern, daß man Äpfel nicht mit Birnen vergleichen darf. Sie könnten sogar die Bedeutung einiger Begriffe aus dem Titel lernen. Auch hier werden wieder zahlreiche aktuelle Literaturverweise gegeben. Kommentare werden auf originelle Art mit « » herausgestellt.

Kapitel 7 von E. Ōsawa und K. Kanematsu behandelt „Generation of Long Carbon-Carbon Single Bonds in Strained Molecules by Through-Bond Interactions“ (41 Seiten, unter Verwendung der « »-Methode). Es ist nicht überraschend, daß ein so gutes Team aus Theoretiker und Experimentator ein so wertvolles Kapitel beigetragen hat.

Summa summarum: Die Serie ist ein Muß für jede Chemie-Bibliothek.

David Ginsburg [NB 833]
Department of Chemistry
Israel Institute of Technology
Haifa, Israel

Organosilicon Chemistry. Von S. Pawlenko. W. de Gruyter, Berlin 1986. XI, 186 S., geb. DM 190.00. – ISBN 3-11-010329-X

Die Monographie will laut Vorwort die Organische Chemie des Siliciums für Industrie- und Hochschulchemiker beschreiben. Bereits ein kurzer Blick auf das Inhaltsver-

zeichnis lehrt, daß damit weniger die Verwendung siliciumorganischer Verbindungen für die organische Synthese gemeint wird – wie dies der Titel des Buches vielleicht erwarten ließe –, sondern daß der Schwerpunkt deutlich bei der Behandlung von Systemen mit Silicium-Heteroatom-Bindungen liegt. Dabei sind die restlichen Valenzen des Siliciums meist durch Alkyl- oder Arylgruppen abgesättigt, so daß man die betrachteten Substanzen natürlich zu den organischen Verbindungen zählen darf. Dennoch ist die Mehrzahl der beschriebenen Reaktionen eher der Anorganischen Chemie zuzuschreiben – auch wenn sie der Organiker gerne zur Kenntnis nimmt und sie gelegentlich benutzt.

Im ersten, kurzen Kapitel erfährt man auf 12 Seiten etwas über die Bindungsverhältnisse bei Silicium, wobei man bei der Si–C-Bindung die einfachen, aber nützlichen Regeln vermisst, wie sie etwa Fleming formuliert hat, und die das Verständnis der Chemie siliciumorganischer Verbindungen erleichtern. Die industrielle Produktion der Basischemikalien wird, in Kapitel 2, nur gestreift; den Hauptteil des Buches (Kapitel 3, ca. 90 Seiten) bilden Darstellung und Eigenschaften von spezielleren Organosilicium-Verbindungen. Es wurde viel Material über Verbindungen des Siliciums mit fast allen Elementen des Periodensystems zusammengetragen. Natürlich ist ein Überblick über die wichtigsten Resultate auf diesem Gebiet sehr nützlich; ob in ein relativ dünnes Bändchen dazu auch Siedepunkte (Druckangaben in Pa und mm Hg), Schmelzpunkte und gelegentlich Teilangaben zur Versuchsdurchführung gehören, ist jedoch mehr als fraglich.

Kapitel 4 widmet sich Anwendungen von Organosilicium-Verbindungen in Industrie, organischer Synthese und Medizin. Die synthetische Nutzung silylierter Bausteine wird hier auf etwa 15 Seiten abgehandelt – einige weitere wichtige Reaktionen finden sich bereits im vorausgehenden Kapitel. Bei dieser Beschränkung wäre eine gute Auswahl charakteristischer Beispiele zum Herausarbeiten der Prinzipien besonders wichtig. Dies ist leider kaum gelungen. Die Aktivierung (und Deblockierung) siliciumorganischer Verbindungen durch Fluorid-Ionen fällt praktisch völlig unter den Tisch. So fehlt ein Hinweis auf die besondere Affinität von Silicium zu Fluor und in Gleichung 4.29 prompt das essentielle Tetrabutylammoniumfluorid. Die Lewis-Säure-induzierten Varianten werden ebenfalls ohne Berücksichtigung allgemeiner Prinzipien vorgestellt. Silylenolether klassifiziert der Autor als *geschützte* Carbonylverbindungen, obwohl doch gerade ihre Aktivierung für selektive Reaktionen mit elektrophilen Reagentien wichtig ist, die in den Beispielen ja auch beschrieben werden. Erstaunlich ist, daß keine Arbeit von Mukaiyama zitiert wird und auch andere Pioniere auf diesem Gebiet (Reetz, Fleming, Magnus, Paquette ...) kaum oder gar nicht berücksichtigt werden. Das Stichwort Peterson-Olefinierung fällt nicht.

Das Schlußkapitel über Analysenmethoden ist wieder recht informativ, doch insgesamt bleibt der Eindruck, daß die kompetente Behandlung eines so breiten Gebietes, wie es die Organosiliciumchemie heute ist, auf rund 150 Seiten kaum möglich ist. Wer sich hauptsächlich über Anwendungen in der organischen Synthese informieren will, kommt mit diesem Buch nicht auf seine Kosten. Dafür greift man zu besseren und preiswerteren Alternativen (mit ca. DM 1.— pro Seite wird hier ein Niveau vorgelegt, das andere Verlage nur selten erreichen).

Hans-Ulrich Reißig [NB 837]
Institut für Organische Chemie
und Biochemie der Technischen
Hochschule Darmstadt