

Nichtspezialisten einen guten Eindruck von der Komplexität dieses Fachgebietes. Als Nachweis und Untersuchungsverfahren wird vor allem auf die NMR-Spektroskopie eingegangen, die als wichtigste Methode den ihr zustehenden Raum erhält. Erfreulich ist, daß grundsätzlich versucht wurde, experimentelle Daten mit quantenchemischen Rechnungen (IGLO, Geometrieoptimierungen) in Verbindung zu bringen. Sehr bedauerlich ist in diesem Zusammenhang allerdings, daß den theoretischen Verfahren kein eigenes Kapitel gewidmet wurde. Die Erfahrung hat aber gezeigt, daß zur Strukturbestimmung von Carbokationen ab-initio-Rechnungen ein äußerst wertvolles und exaktes Werkzeug sind. Davon abgesehen ist das Einführungskapitel sehr gut geeignet, sowohl dem Anfänger eine leicht verständliche Übersicht zu geben, als auch dem Experten den neuesten Stand der Forschung zu präsentieren.

Der Hauptteil deckt alle theoretisch denkbaren Formen von Carbokationen ab. Auf Carbokationen, die nur von theoretischem Interesse sind, folgen die in der präparativen Elektrochemie bedeutenden Carbo-Radikalkationen. Es werden ausführlich Synthesevorschriften unter elektrolytischen Bedingungen vorgestellt und durch umfangreiche Tabellen ergänzt (*Subramanian*; 20 Seiten). Sehr umfangreich wird auf 1-Alkenyl-Kationen eingegangen (*Hanack, Subramanian*; 154 Seiten), ein Gebiet, auf dem die Autoren selbst führend sind. Mit klassischen Kationen der Koordinationszahl 3 befaßt sich das nächste Kapitel (*Lenoir, Siehl*; 157 Seiten). Zu nennen sind Alkyl-, Cycloalkyl-, heteroatomsubstituierte, aromatische, homoaromatische und spezielle, destabilisierte Kationen. Wieder steht der präparative Aspekt im Vordergrund. In vielen Tabellen und exemplarischen Synthesevorschriften gelingt es den Autoren, eine beachtliche Zahl von Reaktionen zusammenzustellen, die über Carbokationen verlaufen.

Es folgt ein kurzes Kapitel (*Siehl, Lenoir*; 28 Seiten) über hyperkoordinierte, nichtklassische Kationen. Besonders bemerkenswert ist hier der Bezug zur Synthesechemie gelungen, obwohl diese Spezies sonst nur als „exotische Moleküle“ in Erscheinung treten. Die letzten beiden Abschnitte befassen sich mit Di- und Polykationen (*Siehl, Lenoir*; 14 Seiten) und Carbokationen in Organometall-Verbindungen (*Lenoir, Siehl*; 3 Seiten).

Das allgemeine Sachregister ist mit fünf Seiten sehr spärlich ausgestattet, so daß die Suche nach speziellen Verbindungen und Arbeitsweisen umständlich ist. Zudem ist die Systematik des Formelregisters kompliziert, was das Aufsuchen von Verbindungen unnötig erschwert. Eine alphabetische Ordnung oder eine Aufzählung nach steigender Kohlenstoffzahl wäre schon eine erhebliche Erleichterung. Viele Kationen haben sich in der Praxis mit Trivialnamen eingebürgert; es ist meiner Ansicht nach wünschenswert, daß ein so ausgezeichnetes Buch mit einem umfangreichen Schlagwortregister ausgestattet werden sollte.

Abschließend möchte ich noch auf einige unschöne Fehler eingehen. Das Coates-Kation erscheint in zwei verschiedenen Darstellungen (untereinander) mit den systematischen Namen Pentacyclo[4.3.0^{2,9}.0^{3,5}.0^{4,8}]non-9-yl]-Kation oder Pentacyclo[3.3.1.0^{2,4}.0^{3,7}.0^{6,8}]non-9-yl]-Kation. Daß dies kein Schreibfehler ist, entlarvt die Aussage „Das Coates-Kation ist formal ein polycyclisches Derivat des Bicyclo[2.2.1]hept-2-en-7-yl-Kations“. Leider sind die Abbildungen aller trishomoaromatischen Kationen an den entscheidenden Stellen falsch. Die Reaktionsgleichungen der Bildung der bis-homoaromatischen 7-Norbornenyl- und 7-Norbornadienyl-Kationen sind ebenso unrichtig. Einiges Kopfzerbrechen bereitete mit die „λ“-Nomenklatur, die ich zum ersten Mal las und deren Erklärung mir auch nach längerer Suche verborgen blieb. 1-Methyl-ethyl- und 1-Methyl-propyl-Kation statt

2-Propyl- und 2-Butyl-Kation sind gewöhnungsbedürftig. Die Darstellung des kationischen Zentrums in Fettdruck erleichtert das Verständnis, ist aber nicht konsequent verwirklicht. Es wäre korrekter, statt quantenmechanisch quantenchemisch zu verwenden, da selbst ab-initio-Rechnungen auf Annahmen und Näherungen beruhen und damit nicht der exakten Quantenmechanik genügen. Sehr verwirrend ist die Untergliederung der einzelnen Kapitel. Es wäre neben einer einheitlichen Darstellung zu wünschen, daß die Gliederung auf wenige Ebenen beschränkt bliebe. Die Abbildungen sind in der gewohnt guten Qualität des Houben-Weyls. Bei mehr als 3000 Formelbildern muß man über einzelne Fehler hinwegsehen, in den allermeisten Fällen sind die Formeln korrekt. Durch die extreme Datenfülle und übersichtliche Präsentation ist es den Autoren gelungen, ein umfassendes Nachschlagewerk zu schaffen, das jedem, der mit Carbokationen zu tun hat, eine wertvolle Hilfe sein wird. Darüber hinaus ist auch der Synthesechemiker mit einer ausgezeichneten Sammlung von Carbokationenreaktionen angesprochen. Es ist geglückt, das eher theoretisch-mechanistische Gebiet der Carbokationen in den auf präparative Organische Chemie ausgerichteten Houben-Weyl einzubinden

Peter Buzek und Paul von Ragué Schleyer [NB 1222]

Institut für Organische Chemie
der Universität Erlangen-Nürnberg

Electronic Aspects of Organic Photochemistry. Von J. Michl und V. Bonačić-Koutecký. Wiley Chichester 1990. XIII, 475 S., geb. £ 51.30. – ISBN 0-471-89626-8

Der Schlüssel zum Verständnis photochemischer Reaktionen liegt in der Analyse der involvierten elektronischen Zustände und deren Wechselwirkungen miteinander. Eine exakte Berechnung der gesamten Potentialenergiehyperfläche ist für Multikomponentenreaktionen (noch) nicht möglich, aber auch nicht nötig, um zu verstehen, in welcher Weise und wie schnell Umwandlungsprozesse ablaufen. Diese Erkenntnisse haben sich natürlich auch schon bis zu den Photochemikern mit nur eingeschränktem Interesse an den quantentheoretischen Grundlagen herumgesprochen. Als größte AktivierungsbARRIERE bei der Beschäftigung mit den elektronischen Grundlagen der organischen Photochemie erwiesen sich bislang die ausgesprochen mathematisch strukturierten Lehrbücher. Hier ist mit dem vorliegenden Buch Abhilfe geschaffen worden.

Zwei international renommierte Autoren (J. Michl, University of Texas, und V. Bonačić-Koutecký, Freie Universität Berlin) haben das Kunststück fertiggebracht, auch dem Leser mit nur rudimentären Kenntnissen der Quantentheorie eine überzeugende und spannend geschriebene Darstellung der Theorie photochemischer (insbesondere organischer) Reaktionen zu präsentieren. Um den Einstieg zu erleichtern, wird im ersten Kapitel (50 Seiten) eine Beschreibung elektronischer Zustände, Potentialenergiehyperflächen und Wellenfunktionen gegeben. Besonders gelungen erscheint mir das dann folgende Kapitel über photophysikalische und photochemische Prozesse (Kapitel 2, 59 Seiten). Diese Prozesse (Anregung, schnelle und langsame Ereignisse) werden mit Hilfe einer komplexen Potentialenergiehyperfläche beschrieben, an der die besprochenen Prozesse im Detail demonstriert werden. An diesen Stellen wird besonders deutlich, welch hohem Anspruch die Autoren bei der graphischen Präsentation gerecht werden. Die meisten Abbildungen sind hervorragend konzipiert und in all ihrer Komplexität auch ästhetisch. Natürlich drückt diese aufwendige

Graphik den Preis nach oben und macht so das Buch für viele Studenten unerschwinglich.

Ein kurzes Kapitel über Minima, Trichter und Barrieren schließt den Teil A („Background“) ab und leitet über zur Betrachtung elementarer photochemischer Prozesse. Wer allerdings eine detaillierte Beschreibung von Reaktionen vom Blickpunkt eines Synthetikers aus erwartet, muß zu anderen Büchern greifen, mit denen das vorliegende Werk nicht konkurrieren möchte.

Im Teil B („Elementary Photochemical Steps“) wird zuerst die elektronische Struktur von Diradikalen und Diradikaloiden besprochen. Ausgehend von diesen vielfach als Reaktionsintermediate auftretenden Spezies wird der Übergang zur chemischen Bindung beschrieben. Der Einfluß der Spin-Bahn-Kopplung und der C-Pyramidalisierung auf die Übergangswahrscheinlichkeit zum closed-shell-Produkt sind sehr klar und informativ herausgearbeitet. Die folgenden Kapitel 5–7 (192 Seiten) dienen der theoretischen Beschreibung einer Vielzahl organischer Photoreaktionen, wie elektrocyclischer und sigmatroper Reaktionen, Cycloadditionen und Cycloreversionen (Kapitel 5), der *cis-trans*-Isomerisierung, nichtkonzertierter Cycloadditionen und Cycloreversionen, Atom-, Ion-, und Ladungstransfer (Kapitel 6) sowie Isomerisierungen, Bindungsdissoziationen (Norrish-I, Peroxide, Azoverbindungen), der Paternò-Büchi-Reaktion, Tautomerisierungen, Norrish-II-Reaktionen, Dreiringöffnungen und Fragmentierungen (Kapitel 7). Für die meisten dieser Reaktionstypen werden einfache MO-Korrelationsdiagramme komplexen ab-initio-Berechnungen gegenübergestellt. Dieses Vis-à-vis von gut verständlichen Modellen und anspruchsvoller Quantenchemie ist in dieser Fülle einmalig und bietet eine hervorragende Quelle zum Verständnis photochemischer Reaktionen.

Für den Anwender sind speziell diese Abschnitte besonders wertvoll, weil sich aus der hier vorgenommenen Analyse der elementaren photochemischen Prozesse viele weitere Anregungen entnehmen lassen. Der hohe Preis ist für dieses in jeder Beziehung gelungene Buch gerechtfertigt, und es ist zu hoffen, daß es nicht in den Dienstzimmern von Professoren verstaubt, sondern auch intensiv von Studenten genutzt werden kann.

Axel G. Griesbeck [NB 1191]
Institut für Organische Chemie
der Universität Würzburg

NMR, NQR, EPR, and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry.

(Reihe: Inorganic Chemistry, Reihenherausgeber: J. Burgess). Von R. V. Parish. Ellis Horwood, Chichester 1990, 223 S., geb. £ 50.95. – ISBN 0-13-625518-3

„NMR, NQR, EPR, and Mössbauer Spectroscopy in Inorganic Chemistry“ präsentiert Grundlagen und Anwendungen dieser Methoden mit dem Ziel, dem Anorganiker zu helfen, Spektren zu verstehen und zu interpretieren. Daß das Buch primär Anorganiker ansprechen will, macht es einzigartig. Das Buch beginnt mit NMR-Methoden und berücksichtigt dabei Probleme der Chemie von Organometall- und Phosphorverbindungen sowie von Übergangsmetallhydriden. Es folgt eine Behandlung der NMR-Spektroskopie von ^{31}P , ^{13}C , ^{14}N , ^{15}N , ^{19}F , ^{27}Al und ^{29}Si sowie von Übergangsmetallen; ein Abschnitt über spezielle NMR-Methoden, z. B. INDOR, DEPT, INEPT und DANTE, sowie eine kurze Abhandlung über zweidimensionale NMR-Spektroskopie schließen sich an. Der NMR-Teil des Buches umfaßt ca. 110 der insgesamt 223 Seiten. Ein kurzer Abschnitt über Kernquadrupolresonanz (NQR)-Spektroskopie enthält Angaben

und Daten zu den Halogenen, den Elementen der vierten Gruppe und verschiedenen Übergangsmetallen. Es folgt ein Kapitel über Mößbauer-Spektroskopie mit dem Schwerpunkt auf ^{57}Fe , ^{119}Sn , ^{121}Sb , $^{127},^{129}\text{I}$, ^{193}Ir und ^{197}Au . Das Buch schließt mit einer Diskussion von EPR-Spektren hauptsächlich von Übergangsmetallkomplexen.

Selbst bei Beschränkung auf anorganische Systeme ist es natürlich unmöglich, auch nur eines dieser Themen detailliert und umfassend darzustellen. So stellt der Autor ausdrücklich fest, daß dieses Werk nicht als eine spektroskopische oder theoretische Abhandlung verstanden werden soll. Vielmehr soll es eine Einführung in diese Gebiete geben und dem Anorganiker bei seiner alltäglichen Arbeit mit diesen Methoden hilfreich sein.

Der Text ist einfach zu lesen und gut illustriert. Er enthält zahlreiche praktische Beispiele, welche für Lernende im Hauptstudium hilfreich sind. Jeder Abschnitt endet mit Problemen und Lösungen. Dies nützt sowohl Studenten, die üben wollen, als auch Professoren, die Material suchen für fortgeschritten Kurse des Grundstudiums oder für Hauptstudiumsveranstaltungen. Leider stellt man einige Mängel fest. Seite 27: Es ist nicht wahrscheinlich, daß die ^{13}C -NMR-Spektren von 2.I und 2.III wie vorgeschlagen die gleiche Information liefern; S. 29: Die Auflösung verbessert sich nicht notwendigerweise mit zunehmender Spektrometerfrequenz (meint der Autor Dispersion?); S. 48: Es ist überhaupt nicht klar, ob der relativ große Wert der $^2J_{\text{P,P}}$ -trans-Kopplung etwas mit dem trans-Effekt zu tun hat; S. 59: Für „normale Hydride“ ist T_1 gewöhnlich *nicht* einige Sekunden oder mehr. Als eher persönliche Anmerkung sei gesagt, daß ich mich über die Angabe von chemischen Verschiebungsbereichen von ^{13}C und ^{31}P gefreut hätte, die die interessanteren, in den letzten zehn Jahren gefundenen Komplextypen abdecken. Beispiele wären die extrem tieffeldverschobenen Signale von Carbenen und Carbinen wie auch die gleichfalls sehr tieffeldverschobenen Signale verbrückender Phospholidganden. Des Weiteren hätte man angesichts der umfangreichen neueren Literatur zur NMR-Spektroskopie von Übergangsmetallen diesem Gebiet mehr Aufmerksamkeit widmen können. Es wäre auch zu begrüßen gewesen, wenn die Kluft zwischen der NMR-Spektroskopie in flüssiger Phase und den nachfolgend behandelten Messungen im festen Zustand (NQR, Mößbauer) mit einigen Beispielen zur Festkörper-NMR-Spektroskopie überbrückt worden wäre. Wahrscheinlich hätte ein solcher Exkurs allerdings die thematische Ausgewogenheit gestört. Trotz dieser und anderer kleinerer Probleme glaube ich, daß das Buch für Studenten und Lehrpersonal der Anorganischen Chemie nützlich ist.

Paul S. Pregosin [NB 1198]
Laboratorium für Anorganische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
Zürich (Schweiz)

High Vacuum Techniques for Chemical Synthesis and Measurements.

Von P. H. Plesch. Cambridge University Press, Cambridge, 1989. XIII, 167 S., geb. £ 35.00. – ISBN 0-521-25756-5

Auf sehr persönliche Weise behandelt P. H. Plesch in seinem Buch die Vorteile und Einsatzmöglichkeiten der Hochvakuumtechnik im chemischen Forschungslabor. „This book may have a slightly old-fashioned look“ schreibt der Autor in der Einleitung, und ganz unrecht hat er damit nicht. Dennoch, das Buch wurde von einem erfahrenen Praktiker für die Praxis geschrieben, und es enthält zahlreiche Tips und