

tuenteninduzierten ^{13}C -chemischen Verschiebungen in Benzolderivaten (Tab. 11.3) dürfen natürlich diejenigen der *para*-Position nicht fehlen. Das Einfügen neuen Materials verlief ebenfalls nicht immer problemlos; Beispiele: Übungsaufgabe 4.2 wurde durch eine andere ersetzt, bei den Lösungen steht aber noch die alte Version; durch Einfügen neuer Gleichungen wurde umnummeriert, was bei den Textverweisen manchmal nicht berücksichtigt wurde. Im Literaturanhang hätte konsequent stets auf die neueste Auflage von Büchern und Datensammlungen verwiesen werden sollen.

Der Autor nennt sein Werk mehrfach bescheiden einen einführenden Text. Ich glaube, daß es doch ein bißchen mehr ist, da es auch den schon mit NMR-Spektroskopie vertrauten Leser noch auf manchen nicht bedachten Aspekt dieses Gebietes aufmerksam machen kann. Der größte Teil des Stoffes wird recht gründlich besprochen, und die Zusammenhänge werden meist von den elementaren Prinzipien her abgeleitet. Die Art der Darstellung ist klar und die Gliederung logisch. Hilfreich sind die ca. 60 Übungsaufgaben samt Lösungen, mit Hilfe derer der Leser seine gewonnenen Kenntnisse überprüfen kann. Die erwähnten Mängel sind geringfügig im Vergleich zu den vielen positiven Seiten des Buches, so daß „der Günther“ jedem, der ernsthaft an der NMR-Spektroskopie interessiert ist, wärmstens empfohlen werden kann. Er steht zwar vom Thema her in Konkurrenz zu dem nachstehend besprochenen Buch von Friebolin, richtet sich aber wegen des höheren Niveaus nicht unbedingt an dieselbe Leserschaft.

Ludger Ernst

NMR-Laboratorium der Chemischen Institute
der Technischen Universität Braunschweig

Ein- und zweidimensionale NMR-Spektroskopie. Eine Einführung. 2. Auflage. Von H. Friebolin. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992. XX, 365 S., Broschur 58.00 DM. – ISBN 3-527-28507-5

Seit seinem Erscheinen vor etwa vier Jahren hat das oben genannte Buch schnell Verbreitung gefunden, so daß nun eine zweite Auflage erforderlich wurde. Friebolin hat die Gelegenheit genutzt, kleinere Korrekturen anzubringen sowie verschiedene Ergänzungen vorzunehmen. Die 1. Auflage erfuhr durchweg positive Rezensionen, u.a. in dieser Zeitschrift^[*].

Das Buch ist für Anfänger auf dem Gebiet der NMR-Spektroskopie gedacht und befaßt sich hauptsächlich mit Anwendungen auf die Organische Chemie. Während jedoch die 1. Auflage ausschließlich die Kerne ^1H und ^{13}C berücksichtigte, findet man nun einige Einfügungen zum Thema „Andere Kerne“: Auf wenigen Seiten werden deren Besonderheiten erwähnt (lange oder kurze Relaxationszeiten, Quadrupolmoment, große Linienbreiten, große Verschiebungsbereiche, geringe Empfindlichkeit) sowie – eigentlich zu kurz, um von Nutzen zu sein – chemische Verschiebungen von $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$, $^{14}\text{N}/^{15}\text{N}$, ^{17}O , ^{19}F , ^{29}Si , ^{31}P , ^{57}Fe , ^{119}Sn und ^{195}Pt und Spin-Kopplungen mit Heterokernen angesprochen. Einer sehr einfach gehaltenen Einführung in die physikalischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie folgt ein Kapitel über ^1H - und ^{13}C -NMR-Verschiebungen sowie eines über H,H- und C,H-Kopplungskonstanten. Die zugehörigen Tabellen hätte ich mir etwas ausführlicher gewünscht, weil das gebotene Datenmaterial für die praktische Anwendung doch zu knapp ist. Das Kapitel „Spektrum und Molekülstruktur“ befaßt sich in sehr verständlicher Form mit Äqui-

valenz, Symmetrie, Chiralität und verwandten Begriffen, deren Bedeutung vom Anfänger leicht unterschätzt wird. Die Kapitel 4 bis 7 behandeln Spektrenanalyse, einfache Doppelresonanz-Experimente, Signalzuordnungstechniken sowie Relaxation. Eindimensionale NMR-Experimente mit komplexen Impulsfolgen und zweidimensionale NMR-Spektroskopie bilden den Inhalt der nächsten beiden Kapitel, die den Leser auf anschauliche Weise mit so wichtigen Verfahren bekannt machen wie DEPT, 1D- und 2D-INADEQUATE, 2D-H,H- und C,H-COSY (und deren Relay-Varianten), *J*-aufgelöster 2D-NMR und 2D-Austausch-Spektroskopie. In deutschsprachigen Lehrbüchern wurden diese Techniken bislang nur vereinzelt abgehandelt, obwohl sie der Kernresonanzspektroskopie eine zuvor nicht gekannte Aussagekraft verliehen haben. Eingefügt wurde ein ausführlicher Abschnitt über das *J*-modulierte Spin-Echo-Verfahren, das für Signalzuordnungen sehr nützlich und zudem leicht verständlich ist. Entsprechend ihrer Bedeutung wird der DEPT-Technik mehr Raum als zuvor gewidmet. Neu aufgenommen wurde auch die Beschreibung der relativ neuen invers (d.h. ^1H -)detektierten Hetero-Korrelations-Experimente, die wegen ihrer gesteigerten Empfindlichkeit interessant sind und auf neueren Spektrometern bereits standardmäßig durchgeführt werden können. Ein kurzes Kapitel über den Kern-Overhauser-Effekt schließt sich an, gefolgt von der Besprechung der dynamischen NMR-Spektroskopie, von Verschiebungsreagentien, von NMR an Polymeren sowie der Anwendung der NMR-Spektroskopie in Biochemie (Biosynthesen mit ^{13}C -markierten Vorläufern) und Medizin (*in-vivo*-Spektroskopie und NMR-Tomographie).

Liest man die Rezensionen der 1. Auflage und vergleicht dann die beiden Auflagen des Buches, so stellt man erfreut fest, daß der Autor sich Kritik an kleineren Unzulänglichkeiten, soweit sie gerechtfertigt war, zu Herzen genommen und gewissenhaft Abhilfe geschaffen hat. So wurde das von einem Rezensenten gewünschte, in der 1. Auflage fehlende Beispiel für ein ^{13}C -DEPT(135)-Spektrum eingefügt, welches ja für die tägliche Praxis von großem Nutzen ist.

Da sich das Buch an Einsteiger richtet, ist die Art der Darstellung elementar; mit Mathematik oder detaillierten physikalischen Herleitungen wird der Leser nicht behelligt. Der Schwierigkeitsgrad des „Friebolin“ liegt deutlich unter demjenigen des Buches von Günther (vgl. die voranstehende Rezension), ebenso unter dem der beiden (englischsprachigen) Bücher von Sanders/Hunter und Derome, die aber beide ein etwas anderes Ziel verfolgen, indem sie sich auf die Darstellung der Experimente beschränken und auf die Besprechung spektroskopischer Parameter wie chemische Verschiebungen und Spin-Spin-Kopplungskonstanten verzichten.

Ein Text von mehreren hundert Seiten kann schwerlich fehlerfrei sein, und hier soll keine Fehlerliste aufgestellt werden. Weil jedoch auf Seite 167 ausführlich auf den Einfluß von Deuterium auf die Relaxationsgeschwindigkeiten von C-4a/4b („C-12“) und C-8a/10a („C-11“) in 4,5-Dideuterio-phenanthren eingegangen wird, sei angemerkt, daß die Zuordnung der chemischen Verschiebungen der quartären Kohlenstoffkerne in der Phenanthren-Formel auf Seite 62 vertauscht werden muß, wie zwar nicht aus dem zitierten Review, wohl aber aus der Originalliteratur hervorgeht.

Insgesamt ist dies ein gelungenes Buch: Lobenswert sind die Anschaulichkeit der gewählten Beispiele, der angenehme Stil des Verfassers, die gute Qualität der Abbildungsvorlagen und des Drucks. Ungewöhnliches, aber Erfreuliches ist zum Preis zu sagen: Obwohl der Umfang des Buches im Vergleich zur ersten Auflage um ca. 50 Seiten zugenommen hat, wird das Buch zu demselben Preis verkauft, der schon vor vier Jahren für die 1. Auflage verlangt wurde. – Prädikat: emp-

[*] *Angew. Chem.* 1989, 101, 104.

fehlenswert, besonders für Studenten und „NMR-Spektroskopiker im Nebenberuf“.

Ludger Ernst

NMR-Laboratorium der Chemischen Institute
der Technischen Universität Braunschweig

Orbital Symmetry and Reaction Mechanism. The OCAMS

View. Von E. A. Halevi. Springer, Berlin/New York, 1992. XXII, 310 S., geb. 68.00 DM. – ISBN 3-540-50164-9/0-387-50164-9

Wenn im Jahr 1992 ein Buch über den Zusammenhang zwischen Orbitalsymmetrie und Reaktionsmechanismus geschrieben wird, darf angenommen werden, daß es hier weniger um die Darstellung neuester Ergebnisse geht, sondern daß hier eine Bilanz über eine Entwicklung gezogen wird, die mindestens bis 1965 zurückreicht, als Woodward und Hoffmann mit ihrem Prinzip von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie in der Chemie eine Revolution auslösten, die ihresgleichen sucht. Das vorliegende Buch läßt keinen Zweifel offen, daß der entscheidende Anstoß damals in Form einer einfachen Idee kaum ohne den passenden Nährboden hätte zur Wirkung kommen können. Dieser läßt sich durch den Mangel an Grundlagenkenntnissen charakterisieren, die zum Verständnis von Reaktionsmechanismen notwendig gewesen wären. Der Autor baut nicht auf einer möglichen Oberflächlichkeit des Lesers auf, sondern praktiziert den Instanzenweg, der sich wie ein roter Faden durch das Buch zieht: Zunächst ist es sehr bequem, einen Reaktionsmechanismus durch Symmetriebetrachtungen zu prognostizieren. In zweiter Instanz ist dann zu prüfen, ob der Gültigkeitsbereich der Molekülorbital(MO)-Theorie nicht verlassen wurde; mit anderen Worten, es ist zwischen MO-, Konfigurations- und Zustandskorrelation zu unterscheiden. Die dritte Instanz betrifft die strenge energetische Definition der Übergangsstruktur, die entscheidet, ob eine Symmetrieüberlegung überhaupt akzeptiert werden kann oder verworfen werden muß.

Der Autor bemüht sich intensiv um die Aufbereitung der Symmetrietheorie, soweit er diese für seine Zwecke braucht. Der uneingeweihte Leser wird hier regelrecht „an die Hand genommen“, um behutsam durch die Materie geführt zu werden. Der schon vorbelastete Leser hat möglicherweise keinen besonderen Vorsprung. Die unkonventionelle gleichzeitige Behandlung von Symmetrie und Symmetriereduktion ist zwar sehr überzeugend, aber der Abschnitt samt Abbildung zu den atomaren p-Orbitalen im Magnetfeld bezieht sich ausschließlich auf ein Gedankenexperiment und nicht auf die tatsächliche Situation. Infolge des Spins spaltet 2p nicht drei-, sondern vierfach auf. Die Behandlung des Zeeman-Effekts ohne Elektronenspin ist ein fragwürdiges Unternehmen, das zumindest einer entsprechenden Vorbemerkung bedurft hätte. Wenn so viel Grundlegendes über d-Orbitale gesagt wird, wäre es angebracht, auch einmal darauf hinzuweisen, daß es unendlich viele legale Möglichkeiten gibt, einen Satz von fünf d-Orbitalen anzugeben. Man beschränkt sich aber stets auf den einen Satz, der aus den bei sphärischer Symmetrie komplexen Funktionen leicht erzeugt werden kann und der bei der Oktaedersymmetrie, bei der zur Achsenwahl die Liganden herangezogen werden können, leicht handzuhaben ist. Dabei wird sogar die Äquivalenz der Funktionsformen preisgegeben. Insgesamt füllen wichtige Vorbereitungen auf das Kommende das erste Drittel des Buches aus. Dazu gehören Molekülorbitale und Normalschwingungen sowie Orbitalkorrelationsdiagramme für zweiatomige Moleküle. Die beiden grundlegenden Regeln,

die Nichtüberkreuzungsregel und die Walsh-Regeln, werden nur kurz erwähnt und sozusagen beim Leser vorausgesetzt.

Die nächsten 100 Seiten sind den klassischen thermischen Reaktionen gewidmet. Der Autor behandelt sie aus der von ihm entwickelten OCAMS-Perspektive (*Orbital Correspondence Analysis in Maximum Symmetry*). Diese hat gegenüber den Woodward-Hoffmann-Regeln den Vorteil, daß ein rigoroser Formalismus direkt zum thermisch bevorzugten Reaktionsmechanismus führt, anstatt alle denkbaren Mechanismen einzeln zu behandeln (und dabei möglicherweise den interessantesten zu übersehen). Die OCAMS-Aussagen zu einem Mechanismus sind relativer Natur und im weitesten Sinn mit den Walsh-Regeln geistesverwandt. Sie kommen damit der Wahrheit sicher näher als topologische Aussagen. Etwa 40 aktuelle Beispiele werden ausführlich beschrieben und anschaulich illustriert.

Erst im letzten Drittel des Buches wird der Elektronenspin eingeführt. Spin-verbotene Prozesse werden in das OCAMS-Konzept einbezogen, und Beispiele mit intersystem crossing werden demonstriert. Das knappe Dutzend Beispiele für Reaktionen in elektronisch angeregten Zuständen ist sorgfältig ausgewählt, wurden doch seinerzeit den Woodward-Hoffmann-Regeln bei deren allzu sorgloser Anwendung auf photochemische Reaktionen größtenteils irrelevante Mechanismen zugrundegelegt. Aus den nur vier Beispielen zur Anorganischen Chemie ist zu schließen, daß man mit dem Konzept der Orbitalsymmetrie am besten bei den Kohlenstoffverbindungen bleibt, denn die Bedingung der kinetischen Stabilität ist bei anorganischen Verbindungen immer in Frage gestellt, womit den Symmetrieaussagen weitgehend der Boden entzogen ist. Im Anhang findet man Charaktertafeln und Korrelationstabellen für Gruppen, die beim Studium der Beispiele wertvolle Dienste leisten.

Der Text des Buches strahlt einen hohen intellektuellen Standard aus, der zusammen mit der ausgezeichneten Stilisierung auf den reichen Erfahrungsschatz des Autors schließen läßt.

Rudolf Janoschek

Institut für Theoretische Chemie
der Universität Graz

Biosynthesis of Tetrapyrroles. (Reihe: New Comprehensive Biochemistry, Vol. 19, Reihenerausgeber: A. Neuberger und L. L. M. van Deenen.) Herausgegeben von P. M. Jordan. Elsevier, Amsterdam, 1991. XII, 309 S., geb. 225.00 hfl. – ISBN 0-444-89285-0

Tetrapyrrole wie Chlorophyll, Häm, die Cytochrome und Vitamin B₁₂ nehmen in der belebten Natur eine Schlüsselstellung ein; sie werden deshalb auch sehr treffend als „pigments of life“ bezeichnet. Dementsprechend groß ist das Interesse an der Erforschung von Struktur und Funktion, Synthese und Biosynthese dieser Verbindungen. Im vorliegenden Buch wird versucht, die Fortschritte nachzuzeichnen, die bei der Aufklärung der Biosynthese der Tetrapyrrole in den vergangenen zwei Jahrzehnten erzielt worden sind. Für die einzelnen Kapitel hat der Herausgeber P. M. Jordan sachkundige Autoren gewonnen, die wie er selbst auf diesem Forschungsgebiet tätig sind.

Im ersten Kapitel (66 S.) erörtert P. M. Jordan mit der Biosynthese der 5-Aminolävulinsäure und ihrer Umwandlung in das Uroporphyrinogen III die frühen, gemeinsamen Stufen der Tetrapyrrol-Biosynthese. Die einzelnen Schritte werden recht unterschiedlich gewürdigt. Während der Autor beispielsweise die Tetramerisierung von Porphobilinogen zu Hydroxymethylbilan detailliert vorstellt, behandelt er ande-