

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 Instantenweg, 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 Symmetrievergleichung überhaupt akzeptiert werden kann oder verworfen werden muß.

Der Autor bemüht sich intensiv um die Aufbereitung der Symmetrielehre, 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 Kohlenstoffverbündungen 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, Reihenherausgeber: 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-