

gen zum Verständnis der einzelnen Kapitel meinen wir jedoch, daß das Buch für Studenten weniger geeignet ist. Für weitere Bände innerhalb dieser Buchreihe wäre eine deutlichere Abstimmung auf die beabsichtigte Zielgruppe wünschenswert.

Roland Boese, Waldemar A. Brett

Institut für Anorganische Chemie
der Universität-Gesamthochschule Essen

The Organic Chemistry of Polycoordinated Iodine. Von A. Varvoglou. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1992. XII, 414 S., geb. 196.00 DM. – ISBN 3-527-89538-8/1-56081-538-8

Iod ist das am leichtesten polarisierbare und größte, aber das am wenigsten elektronegative Element unter den weitverbreiteten Halogenen. Aufgrund dieser Eigenschaften kann es leicht mehrfach koordiniert sein, indem es Bindungen zu zwei bis fünf Liganden bildet und Oxidationsstufen von III, V oder VII annimmt. Die erste organische Verbindung mit mehrfach koordiniertem Iod, das stabile, kristalline PhICl_2 , wurde 1886 von Willgerodt beschrieben, und heute, fast ein Jahrhundert später, erlebt die Chemie dieser Verbindungen eine Renaissance. Die vorliegende Monographie, verfaßt von einem der Hauptakteure und Experten auf diesem Gebiet, leistet dazu einen willkommenen Beitrag. Das Buch ist in acht Kapitel unterteilt, wobei ein ausführliches, aktuelles Literaturverzeichnis den Zugang zur Originalliteratur erschließt.

Das erste Kapitel befaßt sich mit allgemeinen Aspekten und diskutiert Nomenklatur, Strukturtypen, Bindung, Bau, Spektren sowie Stabilitäts- und Reaktivitätsmuster. Die überwiegende Zahl der organischen Verbindungen mit mehrfach koordiniertem Iod sind λ^3 -Iodane und Iodoniumsalze aller Art: Die wichtigsten und am vielfältigsten eingesetzten sind PhIO , PhICl_2 , PhI(OAc)_2 , $\text{PhI(OOCF}_3)_2$ und PhI(OH)(OTs) ($Ts = p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$) sowie Diaryliodoniumsalze $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$.

Im zweiten Kapitel werden Dichlor- und Difluoriodane behandelt. Zwar sind anorganische Verbindungen wie IF_3 , IF_5 , IF_7 und ICl_3 stabil und wohlbekannt, doch konzentriert sich dieses Kapitel auf organische Iod(III)-Verbindungen mit mindestens einem Kohlenstoffliganden, d. h. solche des Typs RIX_2 . Beispielsweise sind ArICl_2 und ArIF_2 nützliche Reagenzien für Chlorierungen bzw. Fluorierungen.

Im dritten Kapitel werden die Eigenschaften und die umfangreiche Chemie von Bis(acyloxy)iodarenen $\text{ArI(O}_2\text{CR})_2$ und verwandten Verbindungen besprochen. Die große Mehrheit der Reaktionen dieser Verbindungen beinhaltet Oxidationen, die analog den Umsetzungen mit Pb(OAc)_4 ablaufen. Dabei spielen die mit Blei verbundenen Begleitscheinungen wie Toxizität und ökologische Bedenklichkeit keine Rolle.

Kapitel 4, Iodosylverbindungen, beschäftigt sich mit dem Reaktionsverhalten und den Eigenschaften von Derivaten des nicht isolierbaren ArI(OH)_2 wie ArI(OR)_2 , $\text{ArI(ONO}_2)_2$, $\text{ArI(OSO}_2\text{R})_2$, $\text{ArI(OH)(OSO}_2\text{R})$ sowie dem amorphen Iodosylbenzol PhIO . Dieses ist ein häufig eingesetztes, sehr nützliches Oxidationsmittel sowohl in Gegenwart von Lewis-Säuren als auch in deren Abwesenheit. Dazu gehört auch der häufige Gebrauch von PhIO in Untersuchungen zur Arbeitsweise von Cytochrom P-450. Zu den neueren Beispielen zählen das oft verwendete „Koser-Reagens“ PhI(OH)(OTs) und das „Zefirov-Reagens“ $(\text{PhI}^+\text{OI}^+\text{Ph})\text{X}^-$ ($X = \text{BF}_4^-$ oder CF_3SO_3^-).

Das längste und ausführlichste Kapitel (5) ist Iodoniumsalzen gewidmet. Dazu gehören die klassischen Diaryliodoniumsalze $\text{Ar}_2\text{I}^+\text{X}^-$ ebenso wie die neueren Mitglieder dieser Familie, die Alkinyl(aryl)iodoniumsalze $(\text{RC}\equiv\text{CI}^+\text{Ph})\text{X}^-$. Die letzteren sind besonders nützlich als Synthesäquivalente von $\text{RC}\equiv\text{C}^+$, also elektrophilen Acetylenen, womit gleichermaßen eine Umpolung der gebräuchlicheren und traditionellen Chemie von Acetyliden $\text{RC}\equiv\text{C}^-$ erreicht wird. Alkinyl(phenyl)iodoniumsalze wurden mit Erfolg als Vorläufer bei der Synthese der neuartigen Alkinylester $\text{RC}\equiv\text{COC(O)Ar}$, $\text{RC}\equiv\text{COP(O)(OR')}_2$ und $\text{RC}\equiv\text{COSO}_2\text{Ar}$ eingesetzt. Sie lassen sich auch als Alkinylie rungsmittel für eine große Zahl von Nucleophilen verwenden, darunter auch nucleophile Organometallverbindungen. In ähnlicher Weise dienen Perfluoralkyl(aryl)iodoniumsalze $(\text{R}_F\text{I}^+\text{Ph})\text{X}^-$ als effiziente Perfluoralkylierungsmittel und ermöglichen so die Einführung der R_F^- -Gruppe in eine Vielzahl organischer Verbindungen. Die letzten drei Kapitel behandeln zwitterionische Iodoniumverbindungen (Kap. 6) einschließlich der Iodoniumylide und verschiedener dipolarer Verbindungen; „Organiodate“ (Kap. 7), Anionen des Typs IL_n^- , ($n = 2, 4, 6$ und 8) wie I_3^- , ICl_2^- sowie Verbindungen von fünfwertigem Iod (Kap. 8): PhIO_2 , PhIOF_2 , PhIF_4 , $\text{PhI(O}_2\text{CR})_4$ und verwandte Verbindungen.

Was die Chemie von Verbindungen, die mehrfach koordiniertes Iod enthalten, so nützlich und attraktiv macht, ist, daß ihre Reaktivität der von Pb^{IV} -, Te^{IV} -, Se^{II} -, Se^{IV} -, Hg^{II} - und Hg^{IV} -Verbindungen recht nahekommt, ohne daß damit die gleichen Probleme verbunden sind wie mit diesen meist toxischen Analoga von Schwermetallverbindungen. Darüber hinaus ähneln diese Iodverbindungen wie auch andere Verbindungen mit mehrfach koordinierten Hauptgruppen elementen in ihrem chemischen Verhalten in mancher Hinsicht Übergangsmetallkomplexen, und deshalb ist die Vielfalt an Reaktionen, die man von Übergangsmetallkomplexen her kennt, auch bei den zuerst genannten Verbindungsklassen möglich.

Dies ist eine Monographie von Meisterhand. Informationen über Struktur und Mechanismus halten sich die Waage mit Ausführungen über präparative Anwendungen. Der Text ist einfach zu lesen, gut illustriert und mit zahlreichen Literaturhinweisen versehen. Dieses Werk kann sowohl Experten auf dem Gebiet der Iodchemie als auch Einsteigern wärmstens empfohlen werden. Auch als Begleittext für Fortgeschrittenenkurse in mechanistischer und präparativer Organischer Chemie wäre es geeignet, doch dürfte sein Preis einer stärkeren Verbreitung entgegenstehen.

Peter J. Stang
Department of Chemistry
University of Utah
Salt Lake City, UT (USA)

Theoretical Aspects of Physical Organic Chemistry. The $\text{S}_{\text{N}}2$ Mechanism.

Von S. S. Shaik, H. B. Schlegel und S. Wolfe. Wiley, New York, 1992. XV, 285 S., geb. 47.50 \$. – ISBN 0-471-84041-6

Die Verleihung des Chemie-Nobel-Preises an R. A. Marcus für seine Leistungen bei der Verknüpfung thermodynamischer und kinetischer Größen zur Beschreibung der „einfachsten“ chemischen Reaktion, der Übertragung eines Elektrons, hat sicher die Methoden zur theoretischen Behandlung chemischer Reaktionen neu in das Blickfeld gerückt. Im vorliegenden Buch wollen die Autoren $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktionen mit einem von ihnen entwickelten halbquantitativen

Modell analysieren, das auf quantenmechanischen Valence-Bond(VB)-Betrachtungen mit Konfigurationswechselwirkungen beruht und auch Elemente der Marcus-Theorie einbezieht. Nach Angabe der Autoren folgen darüber hinaus aus diesem Modell „... nicht nur Lineare Fricie-Enthalpie-Beziehungen, die Marcus-Gleichung, das Leffler-Hammond-Postulat, sondern (es) erfaßt auch die Rolle der Grenzorbitale, die Orbitalsymmetrie usw“. Folgerichtig soll das ganze Buch auch als allgemeine Einführung in die Physikalische Organische Chemie dienen. Der nun gespannte Leser erhält zunächst eine kurze Einführung (8 Seiten) in die Geschichte dieser Disziplin, die bei Menschutkin beginnt; die Literaturhinweise enthalten knapp zur Hälfte Arbeiten der Autoren. Im ersten Kapitel (36 Seiten) wird der Leser mit einigen Grundlagen der Physikalischen Organischen Chemie bekanntgemacht. Es werden vor allem die Brønsted-Beziehung, die Diskussion um die Bedeutung des Exponenten α , das Bell-Evans-Polanyi-Prinzip und das Leffler-Hammond-Postulat angesprochen. Auch eine äußerst knappe Einführung in die Marcus-Theorie fehlt nicht. Wer sich darüber informieren will, wird aber eher beispielsweise auf L. Ebersons Artikel zurückgreifen wollen. In Kapitel 2 (47 Seiten) werden die Eigenschaften von Potential-Hyperflächen beschrieben, vor allem aus quantenmechanischer Sicht. Der Leser wird ausführlich mit numerischen Methoden zur Ermittlung von stationären Punkten dieser Hyperflächen konfrontiert (die er aber zum Verständnis der nachfolgenden Ausführungen nicht benötigt). Im nächsten Kapitel (41 Seiten) werden anhand des Wasserstoffmoleküls, seines Radikal-Kations und -Anions die Grundzüge des Molekül-orbital(MO)- und des VB-Verfahrens mathematisch erläutert und das „Konfigurations-Mischungs-Modell“ der Autoren anhand der Austauschreaktion $H_2 + H$ vorgestellt. In Kapitel 4 (27 Seiten) werden die thermodynamischen und kinetischen Größen einer S_N2 -Reaktion wie etwa Ionisationspotentiale und Elektronenaffinitäten der Reaktionspartner definiert und ihre Bestimmung besprochen. Aus diesen Größen werden für das Modell wichtige Parameter abgeleitet. In Kapitel 5 (62 Seiten) werden die thermodynamischen und kinetischen Größen anhand der Analyse von Identitäts-Reaktionen in der Gasphase und der Lösung verknüpft. Aktivierungsbarrieren und die Geometrien der Übergangszustände werden durch ab-initio-Rechnungen und das Modell der Autoren ermittelt und mit experimentellen Daten korreliert. Das letzte Kapitel (49 Seiten) behandelt die Nicht-Identitäts-Reaktionen. Ein Autoren- und Sachregister beschließt das Buch.

Insgesamt ist es das erklärte Anliegen der Autoren, ihr Modell einem weiteren Kreis von Wissenschaftlern nahezubringen – schließlich bezeichnen sie ihre Vorarbeiten dazu im Vorwort des Buches als „seminal“. Prüfstein für die Berechtigung eines solchen Anliegens wird sicher die Vorhersagekraft des Modells sein. In einem als Lehrbuch ausgegebenen Werk wird man eher kritische Distanz zu den eigenen Resultaten erwarten dürfen als in einer Originalarbeit. Zwar behaupten die Autoren auf Seite IX des Vorwörter: „All of these predictions (dieses Modells) were consistent with experimental data ...“. Das Literaturstudium ergibt aber zumindest eine Ausnahme: Mit dem in diesem Buch vorgestellten Modell wurde gefolgert, daß Nucleophile nicht direkt mit Radikal-Kationen reagieren können (A. Pross, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3537). Diese Vorhersage wurde experimentell rasch widerlegt (N. M. M. Nibbering, H. Schwarz et al., *ibid.* **1987**, *109*, 4810; siehe auch H. I. Kettämaa et. al., *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1649). Zumindest einen kleinen Hinweis darauf hätte man dem Leser des Buches nicht vorenthalten sollen, denn die Literatur ist bis 1988 (mitunter bis 1990) von den Autoren berücksichtigt worden.

Als einführendes Lehrbuch in die Physikalische Organische Chemie kann das Werk sicher nicht dienen. Zum einen behandelt es nur einen – sicher wichtigen – Ausschnitt aus diesem Gebiet, zum anderen werden viele Punkte so knapp angesprochen, daß der Unerfahrene irregeführt wird, so z.B. bei der Marcus-Theorie oder den ab-initio-MO-Verfahren. Andererseits wird Unnötigem breiter Raum gegeben – besonders deutlich bei dem zwar klar abgefaßten, aber für das Verständnis überflüssigen Abschnitt zur numerischen Analyse von Hyperflächen. Für den Leser belastend wirkt sich die Vorliebe der Autoren für Abkürzungen aus. Sie werden zu meist nur ein einziges Mal aufgelöst (oder auch gar nicht, wie bei der RRKM-Theorie oder der CEPA-Approximation), aber durch das ganze Buch hindurch verwendet. Der Leser erhält nur manchmal Hilfestellung durch das dünne Register, ansonsten ist er auf das Studium der Originalliteratur angewiesen.

Niemand kann ein fehlerfreies Buch erwarten; so wird man über kleine Dinge wie den Mesomeriepfeil für die Menschutkin-Reaktion gleich auf der ersten Seite hinwegsehen. Ärgerlicher sind Nachlässigkeiten wie die Verwendung verschiedener Schreibweisen für ein und dieselbe Größe, beispielsweise \mathcal{A} auf den Seiten 136 und 137, aber a drei Seiten später, was bei der Unzahl von neu eingeführten Symbolen sehr verwirrt.

Ob sich der nicht unbeträchtliche Aufwand für einen „gewöhnlichen“ Chemiker lohnt, in die Mathematik und Terminologie des Modells einzudringen, um experimentelle Daten theoretisch besser fundiert, aber bestenfalls halbquantitativ beschreiben zu können, muß dem Interesse des Einzelnen überlassen bleiben. Der Spezialist, der die Originalarbeiten der Autoren verfolgt hat, wird wahrscheinlich nicht viel Neues entdecken können. Auch die meisten Abbildungen in diesem Buch sind (zum Teil stark verkleinert) aus Originalarbeiten übernommen worden, worunter ihre Deutlichkeit manchmal gelitten hat.

Fazit: Dieses Buch sollte viele ansprechen, wurde daher aber in vielen Punkten oberflächlich. Unabhängig von der Kontroverse um die Gültigkeit des vorgestellten Modells wird es in der vorliegenden Form kaum jemandem außer dem Spezialisten von Nutzen sein können.

J. Jens Wolff

Organisch-chemisches Institut
der Universität Heidelberg

Chemical Communication. The Language of Pheromones.

(Reihe: Scientific American Library Series, Vol. 41.) Von *W. C. Agosta*. Scientific American Library, New York, Freeman, Oxford, 1992. IX, 179 S., geb. 17.95 £. – ISBN 0-7167-5036-8

Unter dem Begriff „Semiochemicals“ werden jene Signalkörper zusammengefaßt, die Lebewesen zum Austausch von Informationen einsetzen. Von der Isolierung und Identifizierung solcher Substanzen, von ihren chemischen Strukturen und ihren biologischen Funktionen handelt das vorliegende Buch. In sieben Kapiteln werden Geschichten über chemische Kommunikation bei Mikroorganismen, Tieren und Menschen lebhaft und spannend erzählt. Zunächst wird jeweils der biologische Hintergrund des besprochenen Phänomens behandelt, dann die Isolierung der biologisch aktiven Verbindungen und schließlich die Strukturaufklärung sowie die Wirkung der synthetisierten Substanzen. Der Autor ist dabei bemüht, übergreifende Prinzipien zu veranschaulichen und scheut zum Wohl des großen Ganzen nicht vor so mancher Vereinfachung (und Ungenauigkeit) zurück.