

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 Orbitalssymmetrie 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 α 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 Signalkomplexe 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.

Der im Titel verwandte Begriff „Pheromon“ umfaßt z.B. definitionsgemäß nur intraspezifische Signalstoffe, auf die sich der Text glücklicherweise aber nicht beschränkt. Zwar wird auf Synthesen der Zielsubstanzen im gegebenen Zusammenhang vernünftigerweise verzichtet, doch hätten eingehendere Bemerkungen zur Biosynthese und Perzeption sicherlich nicht geschadet.

Einer kurzen Einführung über „molecular messengers“ folgt ein Kapitel über Gametenlockstoffe bei Braunalgen und Pilzen sowie über Pheromone bei Bakterien. Im dritten Kapitel liest man Berichte über Spuren- und Alarmsubstanzen, Attraktantien und Schlupfsignale von Seeanemonen und Schnecken, von Krebsen, Milben und Zecken. Das vierte Kapitel ist mit 40 Seiten am umfangreichsten und beschreibt die verschiedensten Situationen, bei denen Insekten mit Hilfe chemischer Substanzen kommunizieren: Strukturen und Wirkung der Sexualpheromone von Schmetterlingsweibchen werden hier besprochen, und natürlich darf die aufregende Geschichte vom Schmetterlingsmännchen nicht fehlen, das Pyrrolizidin-Alkaloide frißt, um sich einerseits vor Feinden zu schützen und um andererseits Erfolg bei der Fortpflanzung zu haben sowie die Nachkommen zu schützen. Verbindungen, die das Aggregationsverhalten der Borkenkäfer regulieren, werden ebenso diskutiert wie die komplexen Systeme der staatenbildenden Bienen und Ameisen. In diesem Kapitel wird auch die Bedeutung von Pheromonen zur selektiven Schädlingsbekämpfung deutlich. Das fünfte Kapitel behandelt Fische und Amphibien, das sechste die wegen der schwierigen Testungen unübersichtlichen Verhältnisse bei Säugetieren. Das siebte Kapitel, „human attractions“, umfaßt das besonders heikle Thema der Kommunikation bei Menschen, wobei „menschenbürtige“ Geruchsstoffe ebenso angesprochen werden wie Parfume. [Anmerkung des Rezessenten: Wie merkwürdig, daß Menschen unablässig ihre (zweifellos vorhandenen) individuellen Duftnoten abwaschen, um anschließend dem „neutralisierten“ Körper durch ein Parfüm eine neue „individuelle Note“ verleihen zu wollen.]

Wäre das für den uneingeweihten Leser wichtige, an das siebte Kapitel anschließende Glossarium umfangreicher ausgelegt und durch entsprechende Hinweise im Text besser eingebunden worden, so wären etliche erklärende Unterbre-

chungen (meist chemische Gemeinplätze) zugunsten einer flüssigeren Abfolge entbehrlich geworden; der Index hätte durch mehr Stichworte informativer sein sollen. Die Abbildungen (einige Zeichnungen wirken etwas kindlich) sind durchweg gut und die Formelbilder (fast) fehlerfrei – im Brevicomin (S. 77), einer Aggregationssubstanz bestimmter Borkenkäferarten, und im Dehydrobrevicomin (S. 144), einer per se inaktiven Komponente eines aggressionsauslösenden Pheromonkomplexes bei Mäusen, fehlt jeweils die Methylgruppe am Acetalkohlenstoffatom. Zwar wird *cis/trans*-Isomerie gleich zweimal erklärt (S. 7 und S. 161), aber der Begriff der Chiralität wird erschreckenderweise weder erwähnt noch in Formelzeichnungen entsprechender Verbindungen wenigstens optisch berücksichtigt – und das, obwohl die absolute Konfiguration chiraler Naturstoffe für ihre Wirksamkeit häufig von entscheidender Bedeutung ist!

Der Autor hat dennoch ein Buch gemacht, das man mit Freude lesen kann und das auch an Schulen Freunde finden sollte. Auf engem Raum wird eine Fülle von Informationen präsentiert, wobei der typische Charakter der interdisziplinären Forschung auf dem faszinierenden Gebiet der chemischen Kommunikation deutlich wird. Der Rezessent braucht sich diesen hübschen Band nun nicht mehr zu kaufen, der interessierte Kenner oder Laie, Biologe oder Chemiker sollte dies ruhig tun.

Wittko Francke

Institut für Organische Chemie
der Universität Hamburg

Berichtigung

In der Zuschrift „1-Chlor-2,2-bis(4-chlorphenyl)-1-lithioethen · TMEDA · 2 THF: Struktur eines Li-Cl-Carbenoids“ von G. Boche, M. Marsch, A. Müller und K. Harms muß im Produkt der Reaktion (a) der Substituent Y durch den Substituenten X ersetzt werden.

Neue Bücher

siehe nächste Seite

