

könnte vom Leser aber auch leicht als Nachteil empfunden werden, da es den Ferrocen-Chemiker, für den das Buch in seiner ganzen Breite interessant wäre, so nicht gibt und sich die einzelnen Kapitel eher an den Spezialisten richten. Insgesamt ist „Ferrocenes“ allerdings ein gelungenes Werk, und daher ist es wirklich schade, daß bedingt durch den stolzen Preis der Markt für dieses Buch wohl doch eher auf Bibliotheken und den oben beschworenen Spezialisten beschränkt bleiben wird.

Herbert Plenio

Institut für Anorganische
und Analytische Chemie
der Universität Freiburg

Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists. Von J. P. Glusker, M. Lewis und M. Rossi. VCH Publishers, New York, 1994. 854 S., geb. 120.00 DM/69.95 \$. – ISBN 0-89573-273-4

Obwohl das Angebot guter und sehr guter Monographien und Lehrbücher über chemische Kristallographie nach Jahren der Stagnation in letzter Zeit erfreulicherweise deutlich größer geworden ist, darf man trotzdem besonders gespannt sein, wenn von der Altmeisterin Jenny Glusker (zusammen mit M. Lewis und M. Rossi) ein weiteres einschlägiges Werk hinzukommt. Nach langer Ankündigung liegt es nun 854 Seiten stark vor uns. Wie der Titel sagt, will es die Kristallstrukturanalyse den Chemikern und Biologen näher bringen. Gleich der erste Satz der Einleitung engt diesen Personenkreis auf diejenigen Chemiker und Biochemiker ein, die eigentlich nicht selber die Methode anwenden, wohl aber auf das Verständnis der Ergebnisse angewiesen sind. Bei einem derart umfangreichen Werk, das zudem auch die Grundlagen der Methode sorgfältig behandelt, ist man auf Anheb fast geneigt zu sagen, daß *diese* Zielgruppe nur bedingt erreicht wird. Das ändert aber nichts an der exzellenten Qualität des Buches unter fast allen möglichen Gesichtspunkten, an die der weit gefaßte Titel denken läßt.

Doch der Reihe nach: In 18 Kapiteln wird „Chemische Kristallographie“ abgehandelt. Etwa die Hälfte der Kapitel ist in erster Linie der Methode selbst gewidmet, einschließlich ihrer physikalischen und mathematischen Grundlagen. Der Rest konzentriert sich auf Ergebnisse, die sich mit ihr erzielen lassen, und schließlich auf die strukturelle, chemische und biochemische Interpretation der Ergebnisse. Die

Grenzen zwischen Theorie und Anwendung sind allerdings ausgesprochen fließend, so daß auch aus diesem Grunde bei der Lektüre nie Langeweile aufkommt. Ebenso erfreulich ist, daß die Autoren keine allzu starre Trennungslinie zwischen „kleinen“ und „großen“ Molekülen ziehen. Daß bei den Beispielen Moleküle und Makromoleküle mit starkem Bezug zu biologischen Systemen im Mittelpunkt stehen, verwundert bei den Autoren nicht.

Jedes Kapitel wird von einer kurzen Zusammenfassung abgeschlossen, die thesenartig die wichtigsten Ergebnisse auf den Punkt bringt. Darauf folgt ein Glossar der wichtigsten Begriffe jedes Kapitels und zuletzt ein umfangreiches Literaturverzeichnis. Jede zitierte Arbeit wird mit ihrem Titel in der Originalsprache aufgeführt; bei nichtenglischen Titeln ist eine Übersetzung mit angegeben. Insgesamt kommen so 102 (!) Thesen, 435 (!!) Glossar-begriffe und 1834 (!!!) Literaturzitate zusammen. Allein 14 Zitate kommen bereits in der Einleitung vor. Schon diese trockenen Zahlen belegen eindringlich, daß es sich die Autoren nicht leicht gemacht haben, und die Qualität des Ergebnisses spiegelt den hohen Anspruch ausnahmslos wider.

Ganz und gar nicht trocken ist die Art, wie Methode und Anwendungen behandelt und erläutert werden. Auch die der Methode gewidmeten Kapitel beeindruckten durch den starken Bezug zur Anwendung, ohne allerdings Abzüge bei der Gründlichkeit der Ableitung zuzulassen. Eingewoben in die Darstellung sind an jedem Punkt auch (zuweilen wenig bekannte) historische Aspekte, wodurch die Lektüre häufig ausgesprochen spannend wird. Wo sonst findet man beispielsweise, daß der erste korrekte Vorschlag der Diboran-Struktur 1921 in einem Artikel von W. Diltney „Über die Konstitution des Wassers“ enthalten ist (*Z. Angew. Chem.* 1921, 34, 596)? Dieses Beispiel macht im übrigen auch deutlich, daß keineswegs alle behandelten Strukturen einen Bezug zur Biologie aufweisen. Außer an Bor und den Boranen können sich die Anorganiker auch an so Altem wie den Zinn-Modifikationen und Kupfervitriol erfreuen oder aber einen Blick auf Fullerene werfen.

Beginnen wird die Behandlung der Grundlagen mit Aufbau und Symmetrie von Kristallen, physikalischen Eigenschaften von und Beugung an Kristallen, Superposition von Wellen und Fourier-Synthesen, Messung der Strukturamplituden, Lösung des Phasenproblems, Elektronendichtesynthesen und Strukturverfeinerung. Diese Stoffeinteilung folgt zwar weitgehend dem hergebrachten Muster,

die Art der Stoffbehandlung unterscheidet sich aber in vielen Aspekten wohltuend von anderen Darstellungen. Die ausgesprochen klare Entwicklung des Stoffes war bei den Autoren nicht anders zu erwarten. Längliche mathematische Ableitungen werden zwar nicht völlig, aber häufig zugunsten einer eher bildhaften Darstellung vermieden. Wenn sie vorkommen, werden sie in Kästen vom Rest des Textes abgesetzt, was der Lesbarkeit des Buches noch einmal deutlich zugute kommt. Trotzdem wird zu keinem Moment ungebührlich vereinfacht oder ganz auf den nötigen Tiefgang verzichtet. Das Ganze wird mit vielen (alten und neuen) Beispielen illustriert, die zusammen mit den sorgfältig gemachten Abbildungen (viele davon als Stereodarstellung) ein übriges tun, um den Stoff sauber herauszuarbeiten. Umfangreiche Tabellen und Übersichten lassen das Buch auch zu einem wertvollen Nachschlagewerk werden. Besonders lobenswert ist die klare Definition und Erläuterung der Begriffe in Text und Glossar.

Im Anwendungsteil unterscheidet sich das Buch dann ganz entschieden (und weiterhin ausgesprochen positiv) von anderen, ähnlich konzipierten Darstellungen. Schon genannt war der starke biologische Bezug der vielen Beispielstrukturen. Stichwortartig einige der Gebiete, die besonders breiten Raum einnehmen: Molekülkonformation (einschließlich die der biologischen Makromoleküle), Chiralität und absolute Struktur, Strukturenvergleich einschließlich der Nutzung von Datenbanken, Rezeptoren und molekulare Erkennung sowie stereochemischer Verlauf von chemischen Reaktionen in Kristallen. Letzteres läuft allerdings unter dem etwas irreführenden Titel „Structure-Activity Results“. Keineswegs vergessen werden so aktuelle (und schwierige) Gebiete wie atomare und molekulare Auslenkungsphänomene bis hin zur Moleküldynamik von Polypeptiden oder die Packung in Molekülkristallen. Auch eine sorgfältige Behandlung der Atomkoordinaten und dessen, was man mit ihnen machen kann, fehlt nicht.

Trotz einiger praktischer Hinweise und der Erläuterung von mehr technischen Aspekten von Kristallstrukturanalysen ist das Buch sicherlich keine praktische Arbeitsanleitung. Auch auf kristallographische Programme wird nicht eingegangen. Dies ist auch gar nicht so wünschenswert, dürfte es doch mit dem Charakter des Buches, wie es jetzt vorliegt, nur schwer zu vereinbaren sein. Außerdem existiert mittlerweile eine ganze Reihe anderer, vorzüglicher Lehrbücher mehr praktischer Natur. Trotzdem wird im vorliegenden Buch eine zusammenfassende Behandlung der

vielfältigen Fehler vermißt, die bei der Durchführung und Interpretation von Kristallstrukturanalysen gemacht werden können (und leider auch immer häufiger gemacht werden). Dies wäre eine willkommene Gelegenheit gewesen, die inzwischen umfangreiche Literatur über „falsche Kristallstrukturanalysen“ Revue passieren zu lassen, die wichtigsten Fehlermöglichkeiten zu zeigen und den Leser über dieses sicherlich besonders wichtige Gebiet etwas nachdenken zu lassen.

Dieser (nur sehr kleine) Einwand gegen das insgesamt ausgezeichnete Buch soll allerdings in keiner Weise die Anerkennung schmälern, die es verdient hat. In der Art der Darstellung, im Aufbau und bei den Beispielen ist es ein typischer „Glusker“, und man merkt an fast jedem Punkt, daß hier die reichen Erfahrungen in Forschung und Lehre eines ganzen Kristallographenlebens mit in den Text eingeflossen sind. Es fällt nicht schwer vorherzusagen, daß das vorliegende Buch mit Sicherheit für die nächsten Jahre eines der Standardwerke der chemischen (Molekül-)Kristallographie sein wird.

Gerhard Müller
Fakultät der Chemie
der Universität Konstanz

Radical Chemistry. (Reihe: Ellis Horwood Series in Organic Chemistry.) Von *M. J. Perkins*. Ellis Horwood, New York, 1994. 182 S., Broschur 18.00 \$. – ISBN 0-13-320920-2

M. J. Perkin's „Radical Chemistry“ weist weniger als 200 Seiten auf, doch es deckt sehr ordentlich die wesentlichen Aspekte der Radikalchemie ab. Nach einer kurzen, im wesentlichen historischen Einleitung werden im zweiten Kapitel zunächst die Kinetik von Radikalreaktionen behandelt und die wichtigsten Begriffe eingeführt: Kettenstart, unimolekulare und bimolekulare Radikalreaktionen, radikalische Fragmentierungen, Radikalumlagerungen, Radikal-Radikal- und Radikal-Molekül-Reaktionen. Im dritten Kapitel werden Kettenstart und Methoden zur Bildung von Radikalen sowie Radikal-Radikal-Reaktionen genauer diskutiert, wobei ein Schwerpunkt auf der Diskussion von freien Radikalen und Radikalpaaren im Lösungsmittelkäfig liegt. Anschließend (Kapitel 4) werden Reaktivität und Selektivität von Radikalreaktionen besprochen: zunächst für die Bromierung und Chlorierung von Alkanen, danach für die radikalische Addition an Doppelbindungen. In drei Unterkapiteln werden dann die wichtigen selektivitäts-

bestimmenden Einflüsse vorgestellt: die stereoelektronischen Effekte (z.B. bei Fünfringcyclisierungen), die polaren und die sterischen Effekte (bei persistenten Radikalen). Das Kapitel schließt mit der Diskussion intra- und intermolekularer Konkurrenzreaktionen sowie der Konkurrenz zwischen Addition und Abstraktion am Beispiel der *N*-Bromsuccinimid-(NBS)-Bromierung von Cyclohexen.

Erst im fünften Kapitel werden Radikalnachweise und Radikalstruktur besprochen (ESR, Hyperfeinaufspaltung, σ - und π -Radikale, Spin-trapping). Das Kapitel schließt mit einer Einführung in die ENDOR- und die CIDNP-NMR-Spektroskopie. Kapitel 6 widmet sich den Radikalen in der organischen Synthese. Bei den Kettenreaktionen werden zunächst Umwandlungen funktioneller Gruppen besprochen: NBS-Bromierung, Toray-Prozeß, Hoffmann-Löffler-Freytag-Reaktion, Verwendung von Barton-Estern. Bei den C-C-Verknüpfungen steht die Zinnhydrid-Methode im Mittelpunkt, bei ihrer Anwendung werden vor allem Fünfringcyclisierungen vorgestellt. Das Kapitel schließt mit Radikalreaktionen, die nicht als Kettenreaktion ablaufen, wie der radikalischen Oxidation von Phenolen zu Chinonen. Inhalt des siebten Kapitels sind stereochemische Betrachtungen. Hier wird die intramolekulare asymmetrische Induktion für unterschiedliche Reaktionen von prochiralen Radikalzentren diskutiert. Lobenswert ist der kurze Ausflug zu den Radikal-Ionen und Elektronentransferreaktionen in Kapitel 8. In Kapitel 9 „Some special topics“ werden schließlich noch andere wichtige Aspekte der Radikalchemie besprochen, unter anderem FMO-Theorie, Einführung des SOMOs, Diskussion nucleophiler und elektrophiler Radikale, Radikalkinetik und Thermodynamik, capto-dative Substituenteneffekte, Autoxidation am Beispiel ungesättigter Lipide sowie Antioxidantien.

Zum Schluß gibt das zehnte Kapitel eine Einführung in das aktuellste Gebiet der Radikalchemie: „Radicals in Biology“. Zunächst werden das Hydroxy-Radikal und die Wirkung von Vitamin E diskutiert, dann folgen Enzymreaktionen. Das Kapitel schließt mit der Bergman-Cyclisierung der Endiine. Im Anhang folgt eine Auflistung ausgewählter absoluter Geschwindigkeitskonstanten für radikalische Elementarreaktionen. Das Buch schließt mit ausgewählter weiterführender Literatur und einem Aufgaben-Kapitel; als Hilfe sind die Original-Literaturstellen angegeben.

Alles in allem ist das Buch ein schöner Überblick über die Radikalchemie, in

dem (fast) nichts fehlt (ich vermisse z.B. Radikaluhren und Radikalstabilitäten). Die Strukturierung des Buches ist nicht ganz optimal, da z.B. die NBS-Bromierung an drei Stellen erwähnt wird. Auch ist das fünfte Kapitel zu Struktur und Nachweis der Radikale zwischen Reaktivität und Selektivität einerseits und den synthetischen Aspekten andererseits nicht optimal angeordnet. Dennoch: ein schöner Einstieg/Überblick über die Radikalchemie zu einem vernünftigen Preis.

Ulrich Lünig
Institut für Organische Chemie
der Universität Kiel

Diazo Chemistry I. Von *H. Zollinger*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994. 453 S., geb. 198.00 DM. – ISBN 3-527-29213-6

Der Autor der vorliegenden Monographie über die Chemie aromatischer und heteroaromatischer Diazoverbindungen, Heinrich Zollinger, ist wie kaum ein anderer geeignet und kompetent, umfassend und kritisch über eine Verbindungsklasse zu schreiben, die von großer industrieller Bedeutung ist und schwierige wissenschaftliche Fragen aufwirft. Aus Erfahrung sowohl in der industriellen Anwendung von Diazoniumverbindungen als auch in wissenschaftlichen Untersuchungen zum Verständnis ihrer Reaktionsweise ist ein Werk entstanden, in dem diese Erkenntnisse eingebracht wurden. Die 1961 und 1987 erschienenen Bücher „Diazo and Azo Chemistry of Aliphatic and Aromatic Compounds“ bzw. „Color Chemistry“ (2. Aufl. 1991) von Heinrich Zollinger sind als Vorläufer dieses Buches zu sehen. Der zweite Teil, „Diazo Chemistry II“, der aliphatische und anorganische Diazoniumverbindungen zum Inhalt hat, wird innerhalb eines Jahres nach dem ersten Band erscheinen.

In 13 Kapiteln werden alle wichtigen Gesichtspunkte und Kriterien diskutiert, die zum Verständnis der Chemie aromatischer und heteroaromatischer Diazoverbindungen heute bekannt sind. Im einleitenden Kapitel (9 Seiten) werden die historische Entwicklung dargestellt und Klarstellungen zur Nomenklatur aromatischer und heteroaromatischer Diazoverbindungen gemacht. Herstellungsmetho-

