

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 schmälen, 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 Lösungsmittelfeld 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 Elektronen-transferreaktionen 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

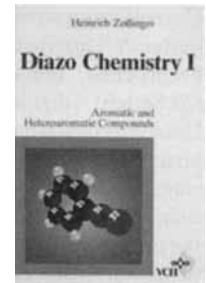
dem (fast) nichts fehlt (ich vermisste z.B. Radikaluhren und Radikalstabilitäten). Die Strukturierung des Buches ist nicht ganz optimal, da z.B. die NBS-Bromierung an drei Stellen erwähnt wird. Auch ist das fünfte Kapitel zu Struktur und Nachweis der Radikale zwischen Reaktivität und Selektivität einerseits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

*Ulrich Lüning
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-