

macht wurden, bis hin zu neueren einschlägigen Arbeiten aus den letzten zwei Jahren. Sehr störend und heutzutage unnötig ist die mäßige Qualität der Darstellung chemischer Reaktionsgleichungen und Formeln. Bindungslinien reichen in die chemischen Symbole hinein, die dadurch schwer lesbar werden. Gestrichelte Bindungen fehlen teilweise oder sind uneinheitlich gedruckt, Doppelbindungen in Arenen sind schief dargestellt, Ringe ebenfalls schief und oft nicht geschlossen gezeichnet. Auch die Schriftgrößen von Gleichungen sind nicht einheitlich. Im Textfluß stört, daß hoch- und tiefgestellte Zeichen etwas zu klein und tiefgestellte Zeichen zu tief formatiert sind. Ansonsten ist der Text sehr übersichtlich gestaltet und leicht lesbar.

Das Buch bietet einen ausführlichen und informativen Überblick über Synthesen von Kohlenwasserstoff-Verbindungen, eingeschlossen die industriell genutzten Methoden. Es ist eine wertvolle Stoffsammlung mit einer Fülle von Literaturzitierten. Der besondere Reiz dieses Buches liegt in der gelungenen Zusammenstellung des Inhalts. Die wichtigsten chemischen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen, die wesentlichen Mechanismen dieser Reaktionen und die Anwendung dieser Reaktionen in technischen Prozessen werden zusammenhängend in kompakter und leicht lesbarer Form beschrieben. Das Buch ist interessant für Leser mit Interesse an technisch genutzten chemischen Reaktionen von Kohlenwasserstoffen. Für Einsteiger und Umsteiger in die Petrochemie und Chemie von Kohlenwasserstoffen bietet das Buch eine wertvolle Grundlage, da auch die Namen der chemisch-technischen Verfahren vorgestellt werden. Aber auch Chemiker in der Industrie und in der Forschung sowie fortgeschrittene Studenten werden aus dieser zeitgemäßen und kompakten Zusammenfassung aller Aspekte der Kohlenwasserstoffchemie ihren Nutzen ziehen.

Hans-Ullrich Siehl,
Alexander Christian Backes
Abteilung für Organische Chemie I
der Universität Ulm

Heterocyclenchemie. Von T. L. Gilchrist. VCH, Weinheim, 1995. 445 S., Broschur 68.00 DM/geb. 128.00 DM. ISBN 3-527-29223-3/3-527-29345-0

Um es vorwegzunehmen, der „deutschsprachige Gilchrist“ ist ein gelungenes, attraktives und sehr empfehlenswertes Lehrbuch zur Chemie der Heterocyclen. Nachdem schon die englische Originalausgabe von 1985 sehr beliebt war, hat die 2. Auflage von 1992, überarbeitet und aktualisiert, auch im deutschsprachigen Raum großen Anklang gefunden, um so mehr, als bis vor kurzem keine wirklich gute deutsche Monographie zu diesem Thema existierte. Deshalb ist es besonders erfreulich, daß mit dem „Gilchrist“ ein Klassiker übersetzt worden ist, der jedem deutschsprachigen Studierenden, der sich in die Heterocyclenchemie einarbeiten möchte, vorbehaltlos empfohlen werden kann.

Die 13 Kapitel der Monographie lassen sich in drei Gruppen einteilen: die Kapitel 1–4 behandeln allgemeine Aspekte der Heterocyclenchemie, in den Kapiteln 5–10 werden spezifische Heterocyclen, geordnet nach Ringgröße und Zahl der Heteroatome diskutiert, und die Kapitel 11–13 informieren über Nomenklatur, technische Synthesen und Übersichtsliteratur.

Nach einer Einleitung, in der an wenigen, aber eindrucksvollen Beispielen die Bedeutung der Heterocyclen in der organischen und medizinischen Chemie aufgezeigt wird, behandeln die Kapitel 2 und 3 aromatische bzw. nichtaromatische Heterocyclen. Dabei werden allgemeine Prinzipien der Organischen Chemie knapp aber gezielt für das Verständnis der Heterocyclenchemie vorgestellt. So findet man beispielsweise im Zusammenhang mit der Beschreibung des aromatischen Charakters von Heterocyclen Hinweise auf die Molekülorbital (MO)- und die Valenzbindungs (VB)-Theorie. Die Kriterien zur Bestimmung sowie spektroskopische und thermochemische Methoden zum Nachweis der Aromatizität werden aufgefrischt. Bei den allgemeinen Aspekten der nichtaromatischen Heterocyclen stößt man auf die Begriffe Baeyer-Spannung, Hybridisierung (s-Charakter) und ihren Zusammenhang mit spektroskopischen Eigenschaften, Bredt'sche Regel usw. Der anomere Effekt als „through bond“ Wechselwirkung wird kurz aber prägnant be-

schrieben. So wird jedem Leser klar, daß Heterocyclenchemie nicht ein isoliertes Fachgebiet, sondern ein integrierter Bestandteil der Organischen Chemie ist. In diesen Abschnitten sind auch die einzigen Hinweise auf Heterocyclen mit mehr als sieben Ringgliedern zu finden; diese wichtigen und interessanten Vertreter aus verschiedenen Verbindungsklassen werden – wie in andern Monographien auch – ganz vernachlässigt.

Im Kapitel 4 werden allgemeine Konzepte der Ringsynthese und damit der Syntheseplanung vorgestellt. Diese sind in Cyclisierungsreaktionen und Cycloadditionen unterteilt. Beide Teile sind inhaltsreich, klar präsentiert und beeindrucken durch eine repräsentative Auswahl der Beispiele. Dabei werden zum Teil auch neuere Cyclisierungstypen, wie z.B. die intramolekulare Heck-Reaktion, elektrocyclische Reaktionen und radikalische Cyclisierungen erwähnt. (Bei den elektrocyclischen Vier-Elektronen-Reaktionen hat sich auf Seite 88 einer der wenigen Fehler eingeschlichen: Die Ringöffnung der 2*H*-Azirine führt zu Nitril-Yliden (und nicht zu Nitrilen) und ist photochemisch reversibel). Auch hier wird auf allgemeine Einflüsse auf die Ringbildung hingewiesen (Entropie-Faktoren, „Baldwin-Regeln“, „gem-Dimethyleffekt“ etc., z.T. allerdings ohne die Namen zu erwähnen). Die Cycloadditionsreaktionen werden auf rund 30 Seiten auf ausgezeichnete Art und Weise vorgestellt. Diesem so wertvollen Synthesekonzept, das in Heterocyclen-Monographien meist nur kurz erwähnt wird, widmet der Autor den gebührenden Platz. Es erstaunt jedoch, daß neben Cyclisierungen und Cycloadditionen der Begriff „Ringerweiterung“ als Schlagwort nicht zu finden ist (er taucht zwar im Text z.B. auf Seite 376 auf) und kaum Beispiele zu diesem Reaktionstyp (z.B. Umlagerungen wie auf Seite 366) aufgenommen wurden. Wenn auch das Synthesepotential geringer als bei den anderen Reaktionstypen ist, vermißt man doch einen entsprechenden Hinweis auf das Konzept (siehe z.B. M. Hesse, „Ring Enlargement in Organic Chemistry“, VCH, Weinheim, 1991).

Im zweiten Hauptteil des Buches wird die Chemie der wichtigsten Heterocyclen ausführlich besprochen. Auch dieser Teil ist klar gegliedert und trotz der hohen Informationsdichte gut lesbar, was für ein Lehrbuch enorm wichtig ist. Die umfangreichen Kapitel 5–8 sind „Sechsringer“ und „Fünfringer“ mit einem Heteroatom bzw. mit zwei und mehr Heteroatomen gewidmet, und in den kürzeren Kapiteln 9 und 10 werden drei- und viergliedrige Verbindungen bzw. Siebenring-Heterocyclen behandelt. Insgesamt wird in diesem Ab-



schnitt eine Fülle von Informationen über spezielle Ringsynthesen und Reaktionen der wichtigsten Heterocyclen vermittelt. Besonders in diesem Teil der Monographie schätzt man die vielen Literaturhinweise, insbesondere auf neuere Übersichtsartikel und entsprechende Kapitel in Nachschlagewerken.

Ebenfalls sehr nützlich, besonders für den sich in die Heterocyclenchemie einarbeitenden Studierenden, sind die Zusammenfassungen und die Übungsaufgaben am Ende eines jeden Kapitels (die Lösungen zu den Aufgaben bzw. Hinweise auf die Originalliteratur finden sich am Ende des Buches) sowie die Kurzfassung der Heterocyclen-Nomenklatur (Kapitel 11). Das in der deutschsprachigen Ausgabe neu aufgenommene Kapitel „Technische Synthesen von Heterocyclen“, in dem vorwiegend physiologisch aktive Beispiele vorgestellt werden, ist sehr zu begrüßen und schließt den Kreis zur Einleitung mit der zentralen Bedeutung der Heterocyclen.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die Erwartungen, die an ein modernes Lehrbuch gestellt werden, in hohem Maße erfüllt werden. Das Buch kann jedem Studierenden der Chemie und Biochemie sowohl zum Selbststudium als auch als Begleittext zu Vorlesungen wärmstens empfohlen werden.

Heinz Heimgartner

Organisch-chemisches Institut
der Universität Zürich

Theoretical and Physical Principles of Organic Reactivity. Von A. Pross. Wiley, Chichester, 1995. 294 S., geb. 42.50 £. ISBN 0-471-55599-1

Warum haben Reaktionen Barrieren? Mit dieser grundlegenden Frage beschäftigt sich die vorliegende Monographie von A. Pross, einem der Pioniere der Entwicklung und Anwendung der Theorie der gekreuzten Potentialkurven, die in der angelsächsischen Literatur häufig als „valence bond configuration mixing“ (VBCM) oder „curve crossing model“ be-

zeichnet wird. Das Buch gliedert sich in zehn Unterkapitel, aus denen drei Hauptkapitel gebildet wurden: „Theoretical Principles“, „Principles of Physical Organic Chemistry“ und „Reaction Types“. Das erste Kapitel führt in grundlegende Konzepte der molekularen Quantenmechanik ein. Dies geschieht unter weitestgehendem Verzicht (soweit überhaupt möglich) auf die Verwendung des mathematischen Formalismus. Didaktisch gelungen ist die Gegenüberstellung der qualitativen Molekülorbital- und Valenzbindungs-Theorien. Der Weg von einfachen Potentialkurven zu Reaktionsprofilen unter Verwendung der VBCM-Methode ist Thema des vierten Unterkapitels. An dieser Stelle wird auch die Rolle der drei wichtigsten „Zutaten“ der VBCM-Theorie erläutert: der anfänglichen Anregungsenergie „G“, des Anteilfaktors „f“, und der Resonanzenergie „B“. Fast nahtlos schließt sich dann das fünfte Unterkapitel an, in dem etablierte Reaktivitäts-Konzepte wie das Hammond-Postulat, das Bell-Evans-Polanyi-Prinzip und die Marcus-Theorie vorgestellt werden. Beide Unterkapitel sind aufgrund des klaren thematischen Fadens einfach zu lesen, könnten aber, besonders bei der Behandlung der Marcus-Theorie, noch etwas ausführlicher sein. Empirische Struktur-Reaktivitäts-Beziehungen ohne theoretischen Unterbau wie die Hammett- und Brønstedt-Beziehungen werden im sechsten Unterkapitel besprochen. Unterkapitel 7 stellt dann noch all das Werkzeug bereit, das für die qualitative Anwendung der VBCM-Theorie notwendig ist: Anregungsenergien, Elektronenaffinitäten und Ionisierungspotentiale. Das anschließende achte Unterkapitel befaßt sich mit Lösungsmittelleffekten auf die Reaktionsgeschwindigkeit, stellt einige klassische Verfahren der Quantisierung von Lösungsmittelleffekten vor und schließt mit einigen Betrachtungen zu Solvenseffekten im Rahmen der VBCM-Theorie. Der gesamte dritte Teil des Buches ist dann den Anwendungen der VBCM-Theorie auf unterschiedliche Reaktionsklassen gewidmet. Entsprechend der historischen Entwicklung der VBCM-Theorie stehen hier

an erster Stelle natürlich nucleophile Substitutionsreaktionen und allgemeine Betrachtungen zur Reaktivität von Nucleophilen. Neuere Arbeiten des Autors bezüglich der Reaktivität von Radikalen, Carbenen, und der Anwendung des VBCM-Modells auf pericyclische Reaktionen bilden das abschließende Kapitel des Buches.

Sowohl bei der einleitenden Vorstellung grundlegender Konzepte wie auch bei der Diskussion zahlreicher ausgewählter Beispiele hat der Autor einen didaktisch ansprechenden Stil gewählt, der zentrale Aussagen der VBCM-Theorie besonders deutlich werden läßt. Dabei beschränkt sich Pross auf Betrachtungen zu Zustandsdiagrammen und zu Variationen in der anfänglichen Anregungsenergie. Die Diskussion bleibt also in jeder Hinsicht qualitativ und vergleichend. Gerade deshalb ist das Buch für den vom Autor anvisierten Leserkreis von „advanced undergraduate und graduate students as well as researchers in organic chemistry“ gut geeignet. Erläuterungen zur quantitativen Anwendung der VBCM-Theorie bleiben der 1992 erschienenen Monographie von S. Shaik vorbehalten, die an dieser Stelle bereits einmal besprochen wurde (*Angew. Chem.* **1993**, 105, 1277). Den einzigen Wermutstropfen in dieser gelungenen Einführung mag man darin finden, daß der Autor fast ausschließlich solche Arbeiten zur VBCM-Theorie zitiert, die der eigenen Feder oder der von S. Shaik entsprungen sind. Vorgeschlagene Erweiterungen der VBCM-Theorie wie etwa die von V. Parker kommen nicht zur Sprache. Zudem ist die Auswahl der zitierten Beispiele insofern einseitig, als die Anwendungsbreite der VBCM-Theorie zwar klar deutlich wird, sich jedoch kein Hinweis auf deren Grenzen findet. Diese existieren vor allem in Reaktionen mit sehr niedrigen Barrieren wie z.B. der Reaktion von Nucleophilen mit Radikalkationen und allgemein solchen bimolekularen Reaktionen, in denen attraktive, intermolekulare Wechselwirkungen zu berücksichtigen sind.

Hendrik Zipse

Institut für Organische Chemie
der Technischen Universität Berlin