

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