

Structure Correlation. Herausgegeben von *H.-B. Bürgi* und *J. D. Dunitz*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1994. 888 S., geb. 398.00 DM. – ISBN 3-527-29042-7/1-56081-752-6

In weniger als hundert Jahren hat sich unsere Vorstellung von einer chemischen Substanz grundlegend gewandelt: Was anfangs der Thermodynamiker als statistische Ansammlung voneinander unabhängiger Teile ohne jede Beziehung zwischen Innerer Energie und Strukturmerkmalen ansah, begreifen wir heute stereochemisch und quantenchemisch als eine strukturell wohldefinierte Einheit mit spezifischem Zusammenhang zwischen Molekülgeometrie und Innerer Energie. So energisch, wie Mach 1880 die Überlegung zurückgewiesen hat, daß eine Modellierung molekularer Strukturen der Chemie irgendwelche Aufschlüsse geben könnte, so selbstverständlich verwendet der Chemiker von heute ein CPK-Modell oder ORTEP-Diagramm, um seine chemische Intuition zu bestätigen. Dieser bemerkenswerte Wandel der Denkweise wurde technisch um die Jahrhundertwende von Bragg eingeleitet; Pauling (der Großvater der Strukturbeziehungen) untermauerte ihn konzeptionell in seiner Arbeit „Die Natur der chemischen Bindung“; in der Praxis vom Chemiker vollzogen wurde er schließlich durch all die ins Auge springenden, verlockenden Bilder, die die moderne Computergraphik ermöglicht. Die Molekülstruktur-Hypothese hat sich als so erfolgreich erwiesen, daß sie heute in nahezu jeder naturwissenschaftlichen Disziplin als gesichert angesehen wird.

Seit Paulings revolutionärer Arbeit wurden riesige Mengen von Strukturdaten angehäuft. An den Strukturbeziehungen, die von Pauling anhand von 0.1 % der heutzutage verfügbaren Daten formuliert wurden, wurde bis heute nicht ernsthaft gerüttelt. In den letzten 20 Jahren wurden sie jedoch über reine Struktur-Struktur-Beziehungen hinaus erweitert; dies ist besonders der Arbeit von Hans-Beat Bürgi und Jack D. Dunitz zu danken, die sehr detaillierte und aufschlußreiche Untersuchungen zur Dynamik chemischer Prozesse durch Struktur-Energie- und Struktur-Wirkungs-Beziehungen ermöglichte. Durch die gleichzeitige enorme Expansion der Datenbanken und die Anwendung statistischer Methoden hat die Theorie der Strukturbeziehungen an Einfluß zugenommen, besonders auf die Physikalische Chemie kleiner Moleküle, die Festkörperchemie und die Aufklärung biochemischer Mechanismen und Wirkprinzipien. Ein Großteil der relevanten

Ergebnisse ist jedoch so weit in der Literatur verstreut, daß die Grundlagen der Methode leicht in Vergessenheit geraten. Die Aufgabe, diese unzähligen Mosaiksteinchen zu einem Ganzen zu ordnen, ist wahrhaft gigantisch zu nennen. Trotzdem ist es Bürgi und Dunitz im obengenannten zweiteiligen Werk gelungen, ein großartiges Gesamtbild der molekularen Strukturbeziehungen zu schaffen.

„Structure Correlation“ deckt das Gebiet in didaktisch orientiertem, zugleich aber forschungsmotiviertem Stil ab. Die vier Teile der beiden Bände zerlegen das Thema in besser verdauliche Abschnitte: 1) „Basics“ – eine übersichtliche Einführung; 2) „Molecular Structure and Reactivity“ – eine Demonstration der Grundlagen und der ableitbaren chemischen Intuition; 3) „Crystal Packing“ – wie findet man den Wald trotz lauter Bäume in der Festkörperchemie? und 4) „Proteins and Nucleic Acids“ – biochemische Erkenntnisse aus der systematischen Betrachtung der Struktur von Biomolekülen. Als Anleitung zum (Selbst-)Studium versetzt das Werk den strukturell interessierten Chemiker in die Lage, zentrale Fragen aus Materialforschung und biomolekularer Technik in Angriff zu nehmen. Als Nachschlagewerk kann es allen molekularwissenschaftlich Tätigen Richtlinien zur Verwertung erhaltener Strukturdaten liefern.

Der erste Teil (Basics) enthält fünf gut formulierte Kapitel; sie bieten wichtige mathematische Hintergrundinformationen (oder grundlegende Literaturhinweise), die für das Verständnis der Strukturbeziehungstheorie unerlässlich sind. Dabei werden in den Kapiteln 1 und 2 Strukturen und Strukturstörungen quantitativ bestimmt. Die Diskussion von Koordinatensystemen und Symmetrieeigenschaften setzt auf einem angemessenen Niveau ein. Kapitel 3 gibt einen sehr guten Überblick über das Was, Wie und Wo verfügbarer kristallographischer Datenbanken. Zu einigen dieser Datenbanken werden Statistikpakete mitgeliefert. Kapitel 4 behandelt eine Reihe allgemeiner Analysemethoden, die in diesen Paketen enthalten sind, sowie ihre Bedeutung für die Untersuchungen von Strukturbeziehungen. In Kapitel 5 erfährt der Leser, welche chemischen Fragen mit der Strukturbeziehungstheorie beantwortet werden können. Der Begriff der Potentialhyperfläche und die physikalischen Parameter, die aus ihr abgeleitet werden können, werden an ausgewählten chemischen Beispielen diskutiert. Da sich der erste Teil der fünf Kapitel vor allem an Anfänger wendet, möchte ich einige Schreibfehler anmerken. So sollte auf S. 5 in Spalte 3, Zeile 2 der Blockmatrix

A_{23} , statt A_{33} stehen; in Abbildung 2.9 (S. 47) wäre die Zeilennumerierung konsistenter, wenn die Enden mit den letzten vier linearen Projektionen vertauscht würden; in Tabelle 2.6, S. 53, muß die Operation $R_{AB}(xz)$ in der linken Spalte R_{AB} lauten; der Satz auf S. 168, Zeilen 14–15, sollte beginnen „The eigenvector, associated with the smallest eigenvalue of f , points in the direction...“; auf S. 196, Zeile 5, müßte in der Gleichung stehen $q_0 = (Dr_{10}^2 + Dr_{20}^2)^{1/2}$. Doch im Grunde sind dies alles Kleinigkeiten, die den Wert des Buches nicht schmälern.

Im zweiten Teil (Molecular Structure and Reactivity) werden die Vorstellungen der Strukturbeziehungen entwickelt und Anwendungen demonstriert. In Kapitel 6 über Additionen und Eliminierungen in der Organischen Chemie wird der Stoff zwar auf hohem Niveau und erschöpfend behandelt, der Lerneffekt reicht aber an den mancher anderer Kapitel nicht heran. Geboten wird eine sehr schön ins Detail gehende, spitzfindige Abhandlung der Reaktionen am trigonalen Kohlenstoffatom; man fragt sich aber, ob die vielen Einzelheiten nicht den Rahmen des Kontextes sprengen. In Kapitel 7 erhält der Leser ein Bild der klassischen Strukturbeziehungstheorie. Ausgehend von Daten zu strukturellen Störungen vor allem in anorganischen Verbindungen wird gezeigt, daß Ähnlichkeiten verschiedener Reaktionen oft auf der Koordinationszahl, weniger auf dem Atomtyp beruhen. Anhand dieser Untersuchungen aus der Frühzeit der Strukturbeziehungstheorie erwies sich die allgemeine Anwendbarkeit der Methode. Kapitel 8 zu Übergangsmetallkomplexen besticht durch seine sehr gute Lesbarkeit; man erhält einen Eindruck davon, wie mit statistischen Methoden eine Systematik in große Datenmengen gebracht werden kann. Cluster- und Hauptkoordinatenanalysen sind Verfahren, mit denen Chemiker im Normalfall durchaus vertraut sind; trotzdem ist es beeindruckend, wie die Nützlichkeit dieser Methoden bei der Untersuchung von Ligandenfeldaustausch- und -umlagerungsprozessen diskutiert werden. Auch der letzte Beitrag des ersten Bandes behandelt ein klassisches Anwendungsgebiet der Strukturbeziehungen: Konformationsanalysen von Polyaryl-X-Verbindungen und mittelgroßen Ringsystemen.

Teil 3 (Crystal Packing) ist in drei Kapitel untergliedert, in denen die bemerkenswerten Möglichkeiten der Strukturbeziehungstheorie bei der Aufklärung intermolekularer Wechselwirkungen durch Kopplung an große Strukturdatenbanken (beispielsweise CCDB) eindrucksvoll dargestellt werden. Kapitel 8 baut direkt auf

Paulings grundlegende Arbeiten auf und zeigt, wie elegant sich der von ihm gefundene Zusammenhang zwischen Bindungslänge und Bindungsordnung auf eine große Vielfalt von Systemen anwenden läßt. Hier liegt die Basis, auf der sich später das gesamte Theoriegebäude entwickelte. Das folgende Kapitel zur Wasserstoffbrückenbindung ist eins der besten des gesamten Werkes. Obwohl sich die zu Beginn gegebene Definition der Wasserstoffbrücke meiner Meinung nach im Kreise dreht (eine Wasserstoffbrückenbindung existiert, wenn man beweisen kann, daß es eine Bindung gibt, an der ein Wasserstoffatom beteiligt ist), so bringen die Autoren doch ein gut anwendbares Schema zur Beschreibung und Einordnung von Systemen mit Wasserstoffbrücken sowie energetische Faustregeln zur Vorhersage der Hierarchie wasserstoffbrückengebundener Aggregate. Es täte dem Kapitel gut, wenn die zahlreichen Packungsdiagramme ohne Atom- und Bindungsbezeichnungen durch allgemeine chemische Strukturformeln ergänzt würden. Außerdem wurde die Netzwerk-Notation nicht in allen Beispielabbildungen konsistent verwendet – in Abbildung 11.15 auf S. 459 wurden die Bezeichnungen der Teile a und b miteinander vertauscht. Kapitel 10 berichtet von den beträchtlichen Fortschritten in letzter Zeit bei der Ableitung eines konsistenten Kraftfeldes für kristalline Systeme. Dieses Kapitel ist wahrscheinlich eines der wichtigsten des Buches im Hinblick auf zukünftige Entwicklungen beim computer-gestützten Kristalldesign. Zwar werden in den Formelbildern dieses Kapitels oft gleiche Großbuchstaben in verschiedenen Bedeutungen benutzt, worunter die Lesbarkeit etwas leidet; die Qualität des behandelten Stoffs lohnt aber die Anstrengung durchaus. In Tabelle 12.2 müssen wohl einige falsche oder vertauschte Werte für F stehen – besonders bei Tetraphenylmethan, Adamantan und DABCO.

Teil 4 (Proteins and Nucleic Acids) enthält Kapitel zu biologischen Strukturen, die sich mit Ausnahme von Kapitel 13 jedoch nicht nahtlos in den Stil des Buches einfügen. Der Beitrag über Steroide ist mehr eine Auseinandersetzung mit dem Stoff als ein Lehrbuchtext. Außer für Spezialisten ist das Kapitel über Leitstrukturen von Proteinen schwer zugänglich. Mit etwas mehr Hintergrundinformationen, Definitionen und weniger Fachjargon hätte es ein besonderes Schmuckstück des Buches werden können. So wird nur eine Menge Literatur angeführt und erwartet, daß der oder die Leser(in) sich allein hindurchkämpft. Kapitel 14 fand ich interessant, aber zu eng gefaßt. Die grundlegen-

den Aussagen der Kapitel 15 bis 17 sollten besser von einem einzigen Autor in einem gemeinsamen Kapitel verallgemeinert diskutiert werden. Obwohl die vier letzten Kapitel mit Kompetenz verfaßt wurden, erscheinen sie mehr nachträglich angefügt, als integraler Bestandteil des Gebiets der Strukturbeziehungen zu sein.

Fazit: Alle Autoren haben einen hervorragenden Beitrag zum Gesamtwerk geleistet. Das Spektrum der behandelten Themen ist jedoch so breit, daß mancher Leser im Laufe der 18 Kapitel den roten Faden verlieren wird. Heutzutage wird die Interdisziplinarität der Forschung großgeschrieben; so tut es gut, ein Buch zu lesen, daß wirklich den Eindruck von „Forschung ohne Grenzen“ erweckt, und ich kann „Structure Correlation“ allen empfehlen, die sich für Molekülstrukturen interessieren. Mein Exemplar befindet sich stets in Reichweite.

Jay S. Siegel

Department of Chemistry
UC-San Diego, La Jolla, CA (USA)

Nucleophilic Aromatic Substitution of Hydrogen. Von O. N. Chupakhin, V. N. Charushin und H. C. van der Plas. Academic Press, San Diego, 1994. 367 S., geb. 95.00 \$. – ISBN 0-12-174640-2

Die Chemie aromatischer Verbindungen gehört gegenwärtig nicht zu den Forschungsschwerpunkten der Organischen Chemie, obwohl ein bedeutender Anteil der Produkte aus der Feinchemikalien-Industrie aromatische Bestandteile enthält und es noch viele herausfordernde und wichtige Fragen zu Reaktionen aromatischer Verbindungen gibt. Daher ist die obengenannte Monographie sehr willkommen und nützlich.

Das Buch ist in vier Kapitel unterteilt: 1. Einleitung (16 Seiten), 2. Nucleophile Substitution von Wasserstoff in Arenen (70 Seiten), 3. Nucleophile Substitution von Wasserstoff in Heteroarenen (152 Seiten) und 4. Reaktivität von Arenen und Heteroarenen und Mechanismen der S_N^H -Reaktionen (40 Seiten). Der Umfang des dritten Kapitels, das mehr als die Hälfte des Buches ausmacht, spiegelt das persönliche Interesse der Autoren wider, die auf dem Gebiet der Azinchemie sehr aktiv sind. Im ersten Kapitel stellen die Autoren das Thema des Buches vor, führen Grundbegriffe der Reaktionen zwischen nucleophilen Agentien und elektrophilen Arenen ein und diskutieren kurz mögliche Wege, auf denen die σ^H -Addukte von nu-

cleophilen Agentien an elektrophile Arene in die Produkte umgewandelt werden können. Im zweiten Kapitel werden diese Möglichkeiten detailliert für die Reaktionen von Nucleophilen mit carbocyclischen Nitroarenen und mit Aren-Übergangsmetall-Komplexen diskutiert. Das dritte Kapitel stellt solche Reaktionen mit elektrophilen Heteroarenen vor. Dieses längste Kapitel enthält hauptsächlich eine Vielfalt von Varianten der nucleophilen Aminierung (Tschtischibabin-Reaktion), besonders deren oxidative Variante. Im vierten Kapitel werden mechanistische Merkmale der nucleophilen Substitution von Wasserstoff – die Bildung der σ^H -Addukte und deren Umwandlung in die Produkte – diskutiert.

Das Buch ist gut geschrieben und enthält auch einige Arbeitsvorschriften. Es macht Chemiker in akademischen und industriellen Forschungslabors sehr wirkungsvoll mit den Möglichkeiten zur Einführung von Substituenten in aromatische Ringsysteme über diesen Prozeß vertraut. Die Arbeitsvorschriften ermöglichen es, den praktischen Wert vieler Prozesse einzuschätzen, ohne in der Originalliteratur nachsehen zu müssen. Dieses teilweise von russischen Chemikern geschriebene Buch ist auch deshalb wertvoll, weil es viele Hinweise auf russische Literatur enthält, die oft in westlichen Bibliotheken nicht verfügbar ist und daher ein wenig vernachlässigt wird.

Ich habe auch einige kritische Anmerkungen zu diesem Buch: Die Autoren, die vor allem die nucleophile Substitution von Wasserstoff vertreten, sollten stärker betonen, daß die eventuell konkurrierende S_NAr -Reaktion von Halogenen nur ein sekundärer Prozeß ist. Die im Buch enthaltenen sigmatropen Umlagerungen wie die Hauser-Sommelet-Umlagerung und die Gassmann-Reaktion, die nahe Verwandte der Claisen-Umlagerung von Aryl-Allyl-Ethern sind, sollten nicht als nucleophile Substitution von Wasserstoff betrachtet werden. Auch nucleophile aromatische Substitutionen über Arine können kaum als Beispiele für die nucleophile Substitution von Wasserstoff gelten. Die Kapitelüberschriften sind ein wenig inkonsequent, da der allgemeine Ausdruck „Arene“ auch „Heteroarene“ umfaßt. Im Inhaltsverzeichnis sollte als Titel von Kapitel 4 „Heteroarenes“ stehen anstelle von „Hetarenes“. Die mechanistischen Diskussionen in Kapitel 4 sind manchmal oberflächlich. Es gibt einige etwas fragwürdige Ansichten, z.B. sollte die Orientierung der nucleophilen Addition an Derivate von Nitrothiophen, Nitrofuran etc. (S. 256) durch wirkungsvolle Konjugation und nicht durch einen anomeren Effekt