

**Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen. Eine Einführung.** Von G. Spitteler. Verlag Chemie GmbH., Weinheim/Bergstr. 1966. 1. Aufl., XII, 355 S., 91 Abb. u. 2 Tab., GL DM 44.-.

Mit dem vorliegenden Buch liegt nunmehr auch ein deutschsprachiges Werk vor, das als Einführung Grundlagen vermittelt und zugleich eine Einarbeitung in die Praxis dieses modernen physikalischen Verfahrens ermöglicht, das nicht nur für die Strukturanalyse organischer Moleküle im letzten Jahrzehnt eine unschätzbare Bedeutung erlangt hat. Kombinationen mit den gleichfalls hochentwickelten Trenntechniken der Gaschromatographie, der Dünnschichtchromatographie und Pyrolyse, ferner die damit erhältlichen Einsichten in Fragmentierungsvorgänge haben die Massenspektrometrie zu einem Spezialgebiet mit großen Aussagemöglichkeiten für weite Bereiche der gesamten Chemie werden lassen, so daß das Erscheinen einer Monographie der vorliegenden Art besonders zu begrüßen ist.

Der 1. Abschnitt behandelt kurz die physikalischen Grundlagen und apparativen Einzelheiten. Es ist zu begrüßen, daß das Schwergewicht auf praktischen Anweisungen für die Zuführung der Proben, für die Mengenverhältnisse und Reinheit der Proben, für das Auszählen der Spektren und dgl. liegt. Dies ist von großem Wert, denn die Schwierigkeiten beginnen für den Ungeübten nach eigenen Erfahrungen bereits beim Lesen des vom Massenspektrometer gelieferten Registrierstreifens.

Im 2. Abschnitt werden die Mechanismen der Ionen-Bildung und die Abbaureaktionen organischer Moleküle im Massenspektrometer sehr ausführlich behandelt.

Es folgen dann im 3. Abschnitt die Darlegung und Erörterung der Massenspektren der wichtigsten chemischen Verbindungsklassen. Hierbei bewährt sich die Einteilung in aliphatische Kohlenwasserstoffe und solche mit Substituenten 1. und 2. Ordnung, aromatische Stoffgruppen, heterocyclische Verbindungen sowie aliphatische Substanzen mit mehreren funktionellen Gruppen. Es werden zahlreiche Beispiele behandelt, an denen die für eine Verbindungsklasse typischen „Schlüsselemente“ übersichtlich dargestellt werden.

Im 4. Abschnitt findet man die Massenspektren von Naturstoffen. An charakteristischen Beispielen werden typische Zerfallsreaktionen unter Heranziehung von Literaturzitaten dargelegt.

Der abschließende 5. Abschnitt ist den Anleitungen für die Auswertung von Massenspektren unbekannter Substanzen gewidmet. Hierzu sind Tabellen für die im ersten Zerfallschritt herausgespaltenen neutralen Fragmente und für die Schlüsselfragment-Ionen recht hilfreich und wertvoll. Weiterhin gegebene Arbeitsanweisungen für chemische Umwandlungen im Mikromaßstab, die es ermöglichen, für die Messungen jeweils besonders geeignete Derivate herzustellen, dürften sich als besonders nützlich erweisen.

Die große Erfahrung des Verfassers bei massenspektrometrischen Strukturaufklärungen ist aus vielen wertvollen und praktischen Hinweisen ersichtlich. Das Werk vermittelt eine ausgezeichnete Grundlage für den Chemiker, der sich mit der Massenspektrometrie organischer Verbindungen zu befassen hat.

K. Heyns [NB 662]

**Kernmagnetische Resonanz.** Von H. Sillescu. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1966. 1. Aufl., VIII, 136 S., 19 Abb., GL DM 32.-.

In den Kernresonanzspektren – insbesondere den hochaufgelösten Spektren organischer Flüssigkeiten – findet der Chemiker besonders übersichtliche Zusammenhänge mit den Parametern seines Moleküls; die Vermutung, daß theoretische Berechnungen gerade hier fruchtbar sein werden, hat sich in den letzten Jahren ja auch als richtig erwiesen. Zum tieferen Verständnis benötigt man aber Kenntnisse aus einigen Teilbereichen der theoretischen Physik, die aus umfassen-

den, für Physiker geschriebenen Lehrbüchern mühsam zusammengesucht werden mußten. Hier nun füllt das vorliegende Buch für den deutschen Sprachraum eine Lücke, indem es die klassischen Beziehungen kurz resümiert und in den Operatoren-Formalismus der Quantenmechanik überträgt, daraus die für die Kernresonanzspektroskopie geltenden Folgerungen ableitet, und zwar in einer Breite und Ausführlichkeit, die den mathematisch nicht immer sehr versierten Chemiker nicht mit der „nach kurzer Rechnung zeigt sich“-Floskel im Stich läßt.

Neben der hochauflösenden Technik wird auch die Theorie der Breitlinien-Kernresonanzspektroskopie recht ausführlich behandelt, wogegen die besonders für den Organiker so wichtigen Doppelresonanzmethoden kaum erwähnt sind. Kapitel über Quadrupol-Kopplung und Relaxationserscheinungen bilden den Schluß des physikalischen Teils. Der mathematische Anhang dürfte für den normalgebildeten Chemiker dagegen immer noch zu kurz sein. Trotz seines didaktisch sauberen Aufbaus verlangt das Buch von dem Ungeübten eine konzentrierte Lektüre, dem Erfahrenen wird es ein willkommenes Repetitorium sein. Die Ausstattung ist gut, sie hätte zugunsten eines niedrigeren Preises ruhig etwas sparsamer sein dürfen (Paperback). E. G. Hoffmann [NB 667]

**Introduction to Practical High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.** Von D. Chapman und P. D. Magnus. Academic Press Inc., London-New York 1966. 1. Aufl., IX, 112 S., 30 Abb., zahlr. Tab., geh. 25 s/\$ 5.45.

Das vorliegende Buch soll dem Studenten sowie dem mit Strukturuntersuchungen organischer Moleküle beschäftigten Chemiker eine erste Einführung in die Kernresonanzspektroskopie und deren Möglichkeiten, aber vor allem eine Anleitung zur praktischen Durchführung von Untersuchungen geben. Aus diesem Grunde verzichten die Autoren bewußt auf jede theoretische Ableitung.

Mit wenigen Worten werden die Grundbegriffe wie Chemische Verschiebung und Spin-Spin-Kopplung eingeführt und anhand von Beispielen anschaulich erklärt. Für tiefergehende Studien wird auf ausführliche Monographien verwiesen. Etwas ausführlicher ist der Abschnitt über die experimentelle Technik. Die Anwendung der  $^{19}\text{F}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{14}\text{N}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Kernresonanzen in der organischen Strukturanalyse sowie fünf gut ausgewählte Beispiele beschließen den ersten Teil.

Der zweite Teil besteht aus 37 sehr übersichtlich angeordneten Tabellen mit  $\tau$ -Werten und Kopplungskonstanten aus der neueren Literatur.

Für den Chemiker, der die Kernresonanzspektroskopie zur Bestimmung von Strukturen anwenden will, ist dieses Buch als knappe Einführung in die Methode und die experimentelle Technik sowie zur Analyse der Spektren zu empfehlen.

H. Friebolin [NB 665]

**High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy.** Von J. W. Emsley, J. Feeney und L. H. Sutcliffe. Pergamon Press, Oxford 1965 und 1966. 1. Aufl., 2 Bände, XXIII, 1154 S., zahlr. Abb. u. Tab., Ganzl. £ 5 s 5.

Dieses zweibändige Handbuch beginnt mit einer ausführlichen Beschreibung der physikalischen Grundlagen, an die sich zwei Kapitel (zusammen 79 S.) über die Berechnung von chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten mit Hilfe verschiedener Theorien anschließen. Für den Praktiker werden die einzelnen Teile eines Spektrometers behandelt, ebenso die experimentellen Methoden bei der Probenvorbereitung, bei der Standardisierung und bei der eigentlichen Messung. Diese Informationen mußte man bisher aus verschiedenen Quellen zusammensuchen und durch mündliche Überlieferung oder eigene Erfahrung ergänzen. Das reichhaltige Kapitel über Spektrenanalyse, d.h. über die Ermittlung

lung von δ- und J-Werten aus gemessenen Spektren, macht mit seinen 200 Seiten nahezu ein Drittel des 1. Bandes aus. Es entwickelt aus der Theorie die zur Analyse nötigen Ausdrücke für alle wichtigen Spin-Systeme und gibt Anleitungen für die Auswertung. Die spektroskopischen Auswirkungen chemischer Gleichgewichte und schneller Reaktionen sind in einem eigenen Kapitel zusammengefaßt.

Der gesamte 2. Band ist den speziellen Anwendungen der Methode auf chemische Probleme gewidmet, wobei die Fülle des Stoffs zunächst nach den untersuchten Atomkernen ( $^1\text{H}$  205 S.,  $^{19}\text{F}$  97 S., sonstige Kerne 139 S.) und innerhalb jedes Abschnitts nach den chemischen Stoffklassen geordnet ist. Wenn auch die Literatur nicht ganz vollständig bis 1963 berücksichtigt ist, so stellt diese mit einer großen Zahl übersichtlicher Tabellen versehene Materialsammlung doch eine imponierende Leistung der Verfasser dar. Nur schade, daß bis zum Erscheinen dieses Werkes noch volle zwei Jahre vergingen!

Schließlich muß auch der Anhang des Buches als sehr nützlich anerkannt werden; er enthält unter anderem die Beiträge eines Benzolringes zur Abschirmung eines benachbarten Protons (nach Johnson und Bovey) sowie die bisher nur in kleiner Auflage veröffentlichte τ-Wert-Tabelle von Tiers.

Das Werk referiert im wesentlichen die Ergebnisse und Ansichten der Originalarbeiten und verzichtet weitgehend auf eine Neuinterpretation des vorhandenen Materials. Werte sind, wenn überhaupt, sehr zurückhaltend ausgesprochen; so heißt es nicht etwa „Die Messungen der Autoren sind wertlos“, sondern höflich „It is difficult to assess the theoretical significance of their measurements“.

Nicht benutzt wurde die günstige Gelegenheit, Definitionen, Bezeichnungen und Symbole zu vereinheitlichen. Diese wechseln vielmehr (z.B. für die chemische Verschiebung, für die Linienbreite oder für die mittlere Lebensdauer) in Anlehnung an die jeweils referierte Arbeit. In einigen Gleichungen im 1. Band (insbesondere auf den Seiten 481 bis 491) sind Fehler enthalten, die den Benutzer in die Irre führen. An diesen Stellen wird der gewissenhafte Leser viele Stunden brauchen, um sich zurechtzufinden und Fehler als solche zu erkennen.

Natürlich ist es nicht schwierig, in einem Werk dieses Umfangs Einzelheiten zu finden, die unvollständig oder unzutreffend beschrieben sind, zumal es sich um ein Gebiet handelt, das eine Reihe ganz unterschiedlicher naturwissenschaftlicher Fachrichtungen (von der theoretischen Physik bis zur Naturstoffchemie) berührt. Es wird daher keinen Autor (übrigens auch keinen Rezensenten) geben, der den gesamten Stoff beherrscht. Umso größer ist das Verdienst der Autoren, ein umfassendes Werk geschaffen zu haben. Es ist nicht als Einführung in die Methode gedacht, kann aber jedem NMR-Spektroskopiker zu fortgeschrittenem, kritischem Studium empfohlen werden. Darüber hinaus dürfte dieses Handbuch als Nachschlagewerk für jedermann unentbehrlich sein; in dieser Hinsicht ist es als eine Neuauflage des 1959 erschienenen Standardwerkes von Pople, Schneider und Bernstein zu betrachten.

A. Mannschreck [NB 671]

**Advances in Alicyclic Chemistry.** Herausgeg. von H. Hart und G. J. Karabatsos. Academic Press Inc., London-New York 1966. 1. Aufl., X, 395 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 16.50.

Dieses Buch ist der erste Band einer neuen Serie, in der regelmäßig über die neuesten Ergebnisse der Chemie alicyclischer Verbindungen berichtet werden soll. Der Rezensent stimmt mit den Herausgebern überein, daß durch das explosive Anwachsen der Originalliteratur eine weitere neuere Serie dieser Art gerechtfertigt sei.

Es ist den Herausgebern gelungen, kompetente Autoren für dieses Buch zu gewinnen, die durch eigene Arbeiten Wesentliches zu den von ihnen behandelten Gebieten beigetragen haben. Im Ganzen gesehen ist so ein ausgewogener und zum Teil sogar recht kritischer Überblick entstanden.

J. Meinwald und Y. C. Meinwald berichten über Bicyclo-[n.1.1]alkane und verwandte tricyclische Systeme. Es wäre zu

wünschen, wenn die von den Autoren in der Einleitung gegebenen Regeln zur Nomenklatur bicyclischer und tricyclischer Brückenverbindungen allgemein akzeptiert würden. Von den bicyclischen Verbindungen werden vorwiegend das Bicyclo-[2.1.1]hexan- und das Bicyclo[1.1.1]pentansystem in Bezug auf Synthesen, Reaktionen und Umlagerungen seiner Derivate besprochen. Ein eigener Abschnitt ist der Darstellung hochgespannter tricyclischer Verbindungen (Tricyclo-pentane, -hexane, -octane) gewidmet.

Die Chemie der Cyclopropene wird von G. L. Closs behandelt. Neben den Synthesemöglichkeiten für Cyclopropen und seine Derivate werden deren Reaktionen, aber auch die spektralen Eigenschaften und die Bindungsverhältnisse eingehend diskutiert. Ausführlich wird auf die besonderen „aromatischen“ Eigenschaften der Cyclopropenylketionen und der Cyclopropenone eingegangen.

Ein ausführliches Kapitel (A. J. Waring) ist den Cyclohexadienonen gewidmet. Mit großer Sorgfalt trägt der Autor das große und weit verstreute Material zusammen. Von den 121 Seiten dieses Kapitels sind 53 Seiten den mannigfaltigen Bildungsmöglichkeiten der Cyclohexadienone vorbehalten, weitere Abschnitte behandeln deren Umlagerungen und Reaktionen. Ein eigener Abschnitt ist der Photochemie der Cyclohexadienone eingeräumt.

K. F. Koch gibt im nächsten Kapitel einen Überblick über die photochemischen Umwandlungen monocyclischer Tropolone und Benzotropolone, des Colchicins und des Iso-colchicins. Die Strukturen der „Lumi“-Produkte werden anhand der UV-, IR- und NMR-Spektren eingehend diskutiert.

Obwohl bereits zwei zusammenfassende Darstellungen über „Reaktionen am Brückenkopf“ erschienen sind<sup>[1]</sup>, enthält das von R. C. Fort, Jr. und P. v. R. Schleyer verfaßte Kapitel über das gleiche Thema eine Fülle von neuem, erst in den letzten fünf Jahren zugänglich gewordenem experimentellem Material. Neben einem theoretischen Abschnitt bietet dieses Kapitel eine Zusammenstellung der Reaktionen von Carbeniumionen, Carbanionen und freien Radikalen am Brückenkopf.

Man kann nur hoffen, daß auch die noch geplanten Bände dieser Serie das gleiche hohe Niveau einhalten werden. Herausgeber und Autoren wäre dann eine gute „Fortschritts-Serie“ gelungen.

M. Hanack [NB 668]

**Kunststofftechnisches Wörterbuch, Band 3: Französisch-Deutsch.** Von A. M. Wittfoht. Carl Hanser Verlag, München 1966. 1. Aufl., XVI, 768 S., Kunststoff DM 124,-.

Der bereits erschienene Band 4 (Deutsch-Französisch) konnte wegen seines sehr guten Aufbaus und seiner ausgezeichneten Erklärungen der einzelnen Wörter, teilweise durch sehr instructive Zeichnungen und Skizzen, wärmstens empfohlen werden<sup>[\*]</sup>.

Das Gleiche kann von dem nun erschienenen Band gesagt werden. Das Wörterbuch als solches ist vorbildlich in der Anordnung und im Satz und dadurch äußerst übersichtlich und praktisch. Die im 4. Band abgehandelten Anwendungsbereiche der Kunststoffe, wie z.B. Klebstoffe, verstärkte Kunststoffe, Schäume, wurden entsprechend dem neuesten Stand erweitert. Bei der chemischen Verfahrenstechnik und den Verarbeitungsmaschinen wurden Neuentwicklungen, wie z. B. Wickelverfahren, Wärmeschutz durch Abtragung (Ablation), zusätzlich aufgenommen. Begrüßenswert ist, daß bei der Kunststoffprüfung die Maße für die Prüfwerte sowie die Normen mit angegeben werden. Daß im Bildteil außer den bisherigen Gruppen (Formverfahren, Pressen und Preßformen, Verfahren der Kunststoffverarbeitung und Mischen) nun auch Zerkleinerungsmaschinen, Wickelverfahren, Glasfasern, Beschichten, Trockner, Schweißen sowie ein Ab-

[1] D. E. Applequist u. J. D. Roberts, Chem. Reviews 54, 1065 (1954); U. Schöllkopf, Angew. Chem. 72, 147 (1960).

[\*] Vgl. Angew. Chem. 76, 356 (1964).