

im Wesentlichen die Methode der Elektronenbeugung mit konvergenten Strahlen und die Feinstruktur, hervorgerufen durch Bragg-Reflexionen mit reziproken Gitterpunkten in höheren Laue-Zonen, sogenannte high-order Laue zone(HOLZ)-Diagramme. Es wird demonstriert, welche Fülle an Information aus derartigen HOLZ-Diagrammen verglichen mit konventionellen Feinbereichs-Beugungsdiagrammen entnommen werden kann.

Auf nur ca. 150 Seiten liefert das Buch viel Information. Auch die Literaturzitate am Ende jedes Kapitels sind repräsentativ und aktuell. Wegen des begrenzten Umfangs kann man nicht eine ausführliche Diskussion der physikalischen Grundlagen erwarten. So werden z. B. keine Details über die dynamische Theorie der Elektronenbeugung erwähnt, und man fragt sich, wie man Beugungsbilder konvergenter Strahlen verstehen und benutzen soll, ohne mit den Grundlagen dieser Theorie vertraut zu sein. Auch die Entstehung von Kikuchi-Linien und -bändern ist zu elementar erklärt.

Der Preis des Buches ist relativ hoch, wenn man ihn mit dem anderer Lehrbücher über Elektronenmikroskopie vergleicht, die, bei gleichem Preis, auf mehreren hundert Seiten viel mehr Grundlageninformation enthalten. Es bedarf nicht des Copyright-Vermerkes (Philips Electronic Instruments), um öfters den Eindruck von Werbung zu haben. Trotz dieser kritischen Bemerkungen sei gesagt, daß das Buch gut geschrieben ist und viele praktische Beispiele und ausgezeichnete Illustrationen aufweist.

Ludwig Reimer [NB 695]
Physikalisches Institut
der Universität Münster

Reactive Molecules. The Neutral Reactive Intermediates in Organic Chemistry. Von C. Wentrup. Wiley, Chichester 1984. XI, 333 S., geb. £ 33.20. – ISBN 0-471-87639-9

Das vorliegende Buch bietet eine angenehm zu lesende, kompetente Übersicht über die Chemie neutraler Zwischenstufen bei organisch-chemischen Reaktionen. Nach einer klaren Präsentation von grundlegenden Begriffen der Reaktionskinetik, der Thermochemie und der Grenzorbitalttheorie (Kapitel 1) diskutiert der Autor die folgenden Klassen hochreaktiver Moleküle in sehr lesbarer Art: Radikale in Kapitel 2, Diradikale in Kapitel 3, Carbene und Nitrene in Kapitel 4, gespannte Ringe in Kapitel 5 und Cyclobutadiene in Kapitel 6. Der Abschnitt über Radikale, der eine Einführung in die Anwendung von ESR und CIDNP enthält, und der hervorragende Abschnitt über die Chemie von Carbenen und Nitrenen sind ungefähr dreimal so lang wie die anderen Abschnitte. Im gesamten Buch liegt das Hauptgewicht auf der chemischen Reaktivität und nicht auf den Details der Matrix-Isolierung oder der Spektroskopie von transienten Zwischenstufen; einige der reaktiven Zwischenstufen sind bis jetzt nur durch Afsangreaktionen charakterisiert worden. Jedes Kapitel schließt mit einer sinnvollen Aufgabensammlung und mit Informationen, die es dem Leser ermöglichen, die Originalliteratur zur Prüfung der Antworten heranzuziehen.

Der Text enthält eine Anzahl nützlicher Tabellen und aktueller Literaturzitate. In Kapitel 1 wird hauptsächlich auf Monographien und Zusammenfassungen verwiesen, in den Kapiteln 2 bis 6 vor allem auf Originalarbeiten; pro Kapitel sind etwa fünfzig bis zweihundert Zitate zu finden. In jedem Kapitel ist mindestens eine Monographie zitiert, um dem Leser zu helfen, der vertiefte Informationen sucht.

Obwohl das Buch im allgemeinen von vorzüglicher Qualität ist, enthält es einige Irrtümer. Einige davon sind trivial

und kaum der Rede wert, z. B. auf S. 5 die Verwechslung von Styrol und Stilben bei der Angabe von $\Delta H^\circ(\text{subl})$ oder auf S. 113 die Ladung in Formel 161, die mit der angegebenen Gleichung nicht vereinbar ist, sowie die Überfülle an Bindestrichen – der einzige Hinweis auf die kontinentale Herkunft des Autors (wie „in the gas-phase“).

Einige andere Irrtümer könnten jedoch einem Neuling den Einstieg erschweren. Aus der Gleichung für a_N , auf S. 38 geht nicht klar hervor, daß neben den Spindichten benachbarter Atome auch die Spindichte des Atoms i betrachtet werden muß, und auf S. 88 kann man den Eindruck gewinnen, daß eine stärker exotherme Reaktion immer schneller ist. Auf S. 110 hätte die Beziehung von LUMO-Energien zu Elektronenaffinitäten, wie sie durch Elektronentransmissionsspektroskopie und Photoelektronenspektroskopie bestimmt werden kann, zusätzlich zur Erwähnung der UV-Spektroskopie aufgeführt werden können (deren Anwendung zur Bestimmung von LUMO-Energien nicht ohne weiteres nachzuvollziehen ist). Auf S. 128 und 129 werden Übergangszustände als Maxima statt als Sattelpunkte auf den Oberflächen bezeichnet; S_1 auf S. 163 ist eine einfach angeregte und S_2 eine doppelt angeregte Konfiguration; schließlich gelten die Argumente, die für die Unzugänglichkeit des Cyclobutadien-Dianions auf S. 312 angegeben werden, genau so für das gut zugängliche Cyclooctatetraen-Dianion.

Es sei auch angemerkt, daß die Korrelationsenergie von zwei Elektronen nicht die Energie ist, die sie brauchen, um in das gleiche Orbital zu gelangen (S. 163, 176), daß sich der „Schweratom-Effekt“ normalerweise nicht auf die Massen der Stoßpartner beim stoßinduzierten Intersystem Crossing bezieht (S. 183), daß die Nullbrücke eines Propellans nicht zur Elektronendichte Null tendiert (S. 299) und daß für quadratisches Cyclobutadien kein Triplet-Grundzustand erwartet wird (S. 310, 316; vgl. dynamische Spin-polarisation). Noch ein Letztes: Vielleicht kann das schnelle Tunneln zwischen den beiden rechteckigen Formen von Cyclobutadien wirklich eines Tages durch Photoorientierungsexperimente, wie auf S. 319 behauptet, ausgeschlossen werden. Vor dem Abschluß unserer Arbeiten auf diesem Gebiet sind solche Folgerungen allerdings voreilig. (Literaturzitat 34c gibt es nicht.)

Die oben aufgeführten Mängel sind sämtlich theoretischer oder physikochemischer Natur und somit nur von peripherer Bedeutung; das Hauptthema des Buches wird sehr gut behandelt. Allen denen, die sich für die Herstellung und die chemischen Eigenschaften von ungeladenen reaktiven Zwischenstufen in der Organischen Chemie interessieren, ist das Buch sehr zu empfehlen. Ich beabsichtige, es für den Unterricht der fortgeschrittenen Anfänger und der Studenten nach dem Vordiplom zu verwenden.

Josef Michl [NB 697]
Department of Chemistry,
University of Utah, Salt Lake City, UT

^{13}C -NMR-Spektroskopie. Von H.-O. Kalinowski, S. Berger und S. Braun. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1984. XII, 688 S., Paperback, DM 98.00. – ISBN 3-236-32801-9

Mit der Einführung der Pulsspektroskopie und Fourier-Transformation begann bei der ^{13}C -NMR-Spektroskopie eine stürmische Entwicklung, die bis heute anhält. Sie läßt sich sehr gut anhand der Lehrbücher erkennen, die in rascher Folge z. B. von Stothers (1972), Levy und Nelson (1972), Breitmaier und Voelter (1974) sowie Wehrli und Wirthlin (1976) veröffentlicht wurden. Die nun vorgelegte, sehr ausführliche Behandlung des inzwischen voll entwickel-

kelten Gebiets unterscheidet sich grundlegend von ihren Vorläufern, indem die Autoren vor allem ein sehr umfangreiches Datenmaterial unter dem strukturremischen Gesichtspunkt zusammengestellt und jede spektroskopische Information mit der Originalliteratur belegt haben. Das Buch ist datenmäßig und methodisch auf aktuellem Stand (Literatur zum Teil bis 1983) und wird für den forschenden Organiker sowie für Doktoranden und Diplomanden eine unentbehrliche Quelle der Information sein. Hierzu tragen auch die über 100 Aufgaben (mit Lösungen) bei.

Das Herzstück des Buches bilden die Kapitel „Chemische Verschiebung“ (342 S., 329 Zitate) und „¹³C,X-Spin-Spin-Kopplungen“ (138 S., 335 Zitate), in denen die Daten von über 3200 Substanzen zusammengetragen wurden. Ein Substanzregister enthält die Namen und erleichtert das Auffinden der gewünschten oder einer genügend ähnlichen Verbindung. Die Darstellung der chemischen Verschiebungen nach Substanzklassen und mit Strukturformeln ist graphisch gut gelöst (zum Teil zweifarbig bei den Kopplungen) und kommt dem strukturremischen Denken des Organikers sehr entgegen. Sie wird ergänzt durch eine knappe, aber das Wesentliche erfassende Diskussion und kürzere Kapitel über Ursachen und Berechnung chemischer Verschiebungen sowie empirische Korrelationen.

Der Fortschritt der ¹³C-NMR-Spektroskopie in den letzten Jahren wird besonders augensfällig im Kapitel über ¹³C,X-Spinnkopplung. Die Autoren haben richtig erkannt, daß die korrekte Bestimmung von ²J(C,H)- und ³J(C,H)-Daten aus experimentellen Spektren oft keineswegs trivial ist. Sie widmen daher der Analyse der Spektren und Spinsysteme die erforderliche Aufmerksamkeit, illustrieren Spektren von 1. Ordnung und höherer Ordnung und behandeln das Problem der relativen Vorzeichen von C,H-Kopplungen. Protonen-gekoppelte ¹³C-Spektren lassen sich heute mit hochempfindlichen Meßköpfen im Hochfeldspektrometer sowie mit der zweidimensionalen Technik leicht messen, so daß die Strukturabhängigkeit von ⁿJ(C,H) große praktische Bedeutung erlangt hat (50 S.). Zum Beispiel kann die Konfiguration trisubstituierter Doppelbindungen durch ³J(C,H) oder ²J(C,H) oft ebenso sicher bestimmt werden wie im disubstituierten Fall durch ³J(H,H). Der Bedeutung von ¹³C, ¹³C-Kopplungen für bio-

synthetische und bindungstheoretische Studien wird durch ein eigenes Kapitel Rechnung getragen, aber auch C,N-, C,F- und C,P-Kopplungen werden berücksichtigt.

Dieser sorgfältig verfaßten Datensammlung ist ein Kapitel über „Experimentelle Techniken“ (62 S.) vorangestellt, in welchem die neueren Methoden der Doppelresonanz- und Multipuls-Spektroskopie von besonderem Interesse sein dürften, da sie die heute so breite Anwendung der ¹³C-NMR-Spektroskopie überhaupt erst ermöglicht haben. Die drei Hauptkapitel werden ergänzt durch Abschnitte über Spin-Gitter-Relaxation und NOE, dynamische Effekte und Kinetik, Verschiebung durch paramagnetische Reagentien, ¹³C-CIDNP, und andere.

Trotz des beachtlichen Umfangs des Buches sind einige nach Ansicht des Rezensenten wichtige Aspekte und Anwendungen der neueren Zeit zu kurz gekommen. So werden die hochaktuellen Themen der hochaufgelösten Festkörperpektren (3 S.), der vielseitig anwendbaren 2D-Spektroskopie (4 S.) sowie der Spektroskopie synthetischer Polymere und Biopolymere (8 S.) eigentlich nur gestreift. Aber vielleicht war diese Beschränkung ein weiser Entschluß, denn das vorliegende Buch ist vor allem für den Organiker geschrieben, und das ist vollauf gelungen.

Stichproben haben ergeben, daß die wichtigsten organischen Strukturen mit repräsentativen Beispielen vertreten sind. Organometall-Verbindungen wurden gleichfalls berücksichtigt. Bei der Sichtung der Literatur wurde neueren Arbeiten der Vorzug gegeben, ältere sind jedoch über das sehr ausführliche Literaturverzeichnis leicht zugänglich. – Einige Fehler oder Ungenauigkeiten wurden in den physikalischen Beziehungen gefunden und können leicht korrigiert werden, so z. B. bei der Definition des effektiven Magnetfelds (S. 7), die im Widerspruch zu Gl. 1.20 steht, in der Behandlung der x- und y-Komponenten von B₁ (S. 8) und in der Beschreibung des Polarisationstransfers bei INEPT-Experimenten (S. 65), wo es für die Intensitäten der beiden ¹³C-Linien richtigerweise I = I₀ ± γ_H/γ_C heißen sollte.

Der sehr übersichtliche Druck, die gute graphische Gestaltung und der annehmbare Preis werden die wünschenswerte Verbreitung dieses Buches sicherlich fördern.

Wolfgang von Philipsborn [NB 690]
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

Angewandte Chemie, Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenzeichenungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne Weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: Pappelallee 3, D-6940 Weinheim,

Telefon (06201) 602315, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328.

© VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-6940 Weinheim, 1985

Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. Peter Göltz, Weinheim.

VCH Verlagsgesellschaft mbH (Geschäftsführer: Prof. Dr. Helmut Grünwald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-0, Telex 465516 vchwh d. Telefax (06201) 602328. – Anzeigenleitung: Rainer J. Roth, Weinheim.

Satz, Druck und Bindung: Zechnerische Buchdruckerei, Speyer/Rhein.



Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in einer Maschine, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache über-

tragen oder übersetzt werden. All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated per-copy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see 'Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List' of the CCC.