

2D-NMR – Two-Dee or not to be*

Nur wenige Zeilen schrieb der belgische Physiker *J. Jeener* in der abstrakten Sprache der Dichtematrix auf die kleine Tafel des Seminarraums im Hotel Alem, idyllisch gelegen an der jugoslawischen Adriaküste in der Nähe von Baska Polje. Dann war seine Idee eines zweidimensionalen NMR-Spektrums skizziert, dessen Spektrallinien herausragen wie die Berge in der Reliefkarte der Alpen und in dem die Kopplungen zwischen den Wasserstoffkernen eines Moleküls erkennbar sind und damit dessen chemische Strukturformel direkt bestimmbar ist. Keiner der 136 Teilnehmer der NMR-Sommerschule ahnte an jenem 4. September 1971, daß diese Idee in der Tat im doppelten Sinne des Wortes eine zweite Dimension für die NMR-Spektroskopie eröffnete: Es tat sich ein neuer Weg der Spektrinterpretation auf, der es 13 Jahre später sogar gestattete, die Tertiärstruktur eines Proteinmoleküls in Lösung zu bestimmen.

Man muß sich erinnern, daß das heute gängige Impuls-FT-Verfahren im Jahre 1971 zu einer Revolution in der bis dato siechen ^{13}C -NMR-Spektroskopie führte. In der ^1H -NMR-Spektroskopie wurde es zunächst von den meisten Praktikern als zwar interessante, für die Praxis aber ungeeignete Variante angesehen. Ein wichtiger Grund dafür war die Schwierigkeit, in der FT-NMR-Spektroskopie Auflösung und Spektralbereich einfach und unabhängig voneinander variieren zu können, ein anderer das Fehlen von größerer on-line-Speicherkapazität. Magnetbänder oder Magnetplatten standen noch nicht zur Verfügung. Unter diesen Umständen erschien *Jeeners* Vorschlag utopisch, waren doch anstelle eines Hf-Impulses deren zwei mit dem Abstand t_1 einzustrahlen, nach dem zweiten Impuls das Signal aufzuzeichnen und dann der Vorgang mit einem neuen Wert t_1 zu wiederholen. Derart sollten mehrere hundert FIDs mit je etwa 1000 Datenpunkten aufgenommen und alle Meßdaten einer 2D-Fourier-Transformation unterworfen werden. Das resultierende 2D-NMR-Spektrum enthält nach *Jeener* die gesamte Information zum Kopplungsnetzwerk des Moleküls. Die gleiche Information, so schien es, konnte auch mit den damals üblichen Doppelresonanztechniken ermittelt werden. Da letztere für einzelne Übergänge und ausgewählte Aufzeichnungsbereiche durchführbar waren, versprach man sich von *Jeeners* Vorschlag wegen der hohen Anforderungen an Speicherkapazität und Rechenleistung keine Verbesserung für die chemische Strukturbestimmung.

2D-NMR-Dornröschen erwachte dann nicht durch den Kuß nur eines Prinzen; es waren mehrere, die schließlich *Jeeners* Idee zum Durchbruch verhelfen. Voran ging *Richard Ernst* in Zürich, der das Experiment zunächst durchführte; die chemische Aussagekraft war wegen der unzureichenden Rechnerleistung gering, doch war das Experiment so grundlegend, daß seine mit *Aue* und *Bartholdi* 1976 veröffentlichte Arbeit für viele Jahre richtungweisend war (*J. Chem. Phys.* 64 (1976) 2229). Für die Chemie entscheidend erwies sich allerdings erst seine 1977 zusammen

mit *Kurt Wüthrich* publizierte Arbeit (*Biochem. Biophys. Res. Commun.* 78 (1977) 99), in der eine Mischung von fünf Aminosäuren mit 2D-Techniken untersucht wurde. Die Ergebnisse demonstrierten das große Potential der 2D-NMR-Spektroskopie und stimulierten ihre verstärkte Entwicklung, zu der besonders die Arbeitsgruppe von *Ray Freeman* in Oxford wichtige Beiträge leistete. So zielten viele Anstrengungen in den Jahren 1978 bis 1982 darauf ab, trotz der apparativen Grenzen chemisch wichtige Anwendungen zu ermöglichen. Der Spruch „Two Dee or not to be“ ist ein beredtes Indiz für die damalige Einstellung vieler NMRler.

Heute können wir feststellen, daß zwei parallele Entwicklungen in den letzten zehn Jahren die NMR-Spektroskopie enorm vorwärts gebracht haben. Auf der technischen Seite betrifft dies die Entwicklung von Spektrometern hoher Empfindlichkeit und spektraler Dispersion – basierend auf zuverlässigen Kryomagneten bei hohen Feldern und verbesserten Hf-Empfängern – und on-line-Rechnern mit gewaltig gesteigertem Potential. Auf der methodischen Seite wurde eine große Zahl von neuen, aussagekräftigen Experimenten durchgeführt, die aus dem tieferen Verständnis des Verhaltens von Spinsystemen unter dem Einfluß von Hf-Impulsen (Spin-Dynamik) erwachsen. Dies bezieht sich besonders auf 2D-Messungen, deren methodischer Fortschritt und erste Anwendungen sich bis Anfang 1986 in ca. 1000 Publikationen dokumentiert. Seitdem hat sich die Zahl der Anwendungen weiter sprunghaft erhöht, und die 2D-NMR-Spektroskopie gehört nun zur analytischen Routine. Die modernen NMR-Methoden fordern vom Spektroskopiker allerdings einen Kenntnisstand, der über das 1980 noch übliche Maß weit hinausgeht und mit älteren Standardwerken nicht erreichbar ist. Die Bücher

- (1) **Nuclear Magnetic Resonance. Basic Principles.** Von *Atta-ur-Rahman*. Springer, Berlin 1986. IX, 358 S., geb. DM 128.00. – ISBN 3-540-96243-3
- (2) **Modern NMR Techniques for Chemistry Research.** Von *A. E. Derome*. Pergamon Press, Oxford 1987. XVII, 280 S., Paperback, \$ 35.00. – ISBN 0-08-032513-0
- (3) **Modern Techniques in High Resolution FT-NMR.** Von *N. Chandrakumar* und *S. Subramanian*. Springer, Berlin 1986. IX, 388 S., geb. DM 136.00. – ISBN 3-540-96327-8
- (4) **Principles of Nuclear Magnetic Resonance in One and Two Dimensions** (International Series of Monographs on Chemistry 14). Von *R. E. Ernst*, *G. Bodenhausen* und *A. Wokaun*. Clarendon Press, Oxford 1987. XXIV, 610 S., geb. £ 60.00. – ISBN 0-19-855629-2

und einige weitere im letzten Jahr erschienene tragen dem resultierenden Bedarf Rechnung.

Einige allgemeine Bemerkungen seien vorangestellt. Der Drehsinn einer Rotation für positiven Drehwinkel ist in der NMR-Literatur nicht einheitlich definiert. Bei der „Linke-Hand-Regel“ (LHR), die in der chemisch orientierten NMR-Literatur bisher dominierte, dreht sich der Magnetisierungsvektor von der positiven z-Achse zur positiven y-Achse für einen Hf-Magnetfeldvektor in Richtung der positiven x-Achse (z. B. 90° -Impuls, Daumen in Richtung der positiven x-Achse, Drehsinn = Krümmung der Finger). Bei der „Rechte-Hand-Regel“ (RHR) ist die Drehung entgegengesetzt, also von der positiven z- zur negativen y-Achse. Die Bücher (1) und (2) verwenden die LHR,

[*] Abkürzungen: Eindimensional 1D, Zweidimensional 2D, Hochfrequenz Hf, homo- und heteronucleare Korrelationsspektroskopie H,H- bzw. H,X-COSY; Kohärenz- und Polarisationstransfer CT bzw. PT; Kreuzpolarisation CP; „magic angle spinning“ MAS; Entkopplung DCPL; chemische Verschiebung δ ; Kopplung J ; Relaxationszeiten $T_{1,2}$; Freies Induktionssignal FID; Mehrquanten MQ; Fourier-Transformation FT; „nuclear Overhauser effect“ NOE.

die Bücher (3) und (4) die RHR. Obwohl Durchführung und Interpretation von NMR-Experimenten invariant gegenüber dem Drehsinn sind, ist eine einheitliche Regelung wünschenswert. Nach der Drucklegung des „Zürcher“ Buchs (4) dürfte es wohl die RHR sein, die sich allgemein durchsetzt.

Buch (1) ist als Einführung in die moderne NMR-Spektroskopie für Studenten der Chemie und Biochemie gedacht. Auf 358 Seiten präsentiert es Standardwissen (Kap. 1–4, 200 S.), 1D- und 2D-Impulssequenzen (Kap. 5, 104 S.) sowie Aufgaben und Lösungen (26 zur ^1H -NMR, 13 zur ^{13}C -NMR). Das Register umfaßt ca. 1700 Verweise, davon etwa die Hälfte für chemische Verbindungen; wichtige Begriffe wie CT, PT, DCPL fehlen dort, werden aber im Text erwähnt. Literaturzitate erscheinen gelegentlich als Fußnoten, und am Ende jedes Kapitels ist weiterführende Literatur angegeben. Hier verblüfft, daß Kapitel 2 (H-H-Kopplungen 53 S., Systeme mit zwei bis fünf Spins, Werte für Kopplungen) zwölf Referenzen nennt, wovon die letzten sieben bereits in Kapitel 1 (δ in der ^1H -NMR, Prinzip, Tabellen, 33 S.) angegeben sind. Vier der vorderen betreffen ^{13}C -NMR und werden deswegen eigentlich in Kapitel 4 (δ und J in der ^{13}C -NMR, Tabellen, CP/MAS, 60 S.) erwartet (und dort auch gefunden!). Kapitel 4 enthält kurioserweise eine halbe Druckseite über NMR-Bildgebung als Unterpunkt zu CP/MAS. Seite 89 in Kapitel 3 (Experimentelles, 53 S.) vermeldet, daß Permanent- oder Elektromagnete zum Einsatz kommen und daß es Geräte mit CW- und FT-Betrieb gibt. Kryomagnete werden nicht erwähnt.

Viele der gezeigten Spektren sind per Hand nachgezeichnet und haben ein entsprechend „krankes“ Aussehen. Manche Abbildungen kommen mir bekannt vor, Originalarbeiten werden aber nicht zitiert. Ich kann mich des Eindrucks nicht erwehren, daß Umzeichnungen vorgenommen wurden, um das Copyright zu umgehen. Auch fallen Ungenauigkeiten auf, z. B. die Erläuterung zu CP in Flüssigkeiten, die CP gleich PT setzt und nicht auf die Bedeutung der Hartmann-Hahn-Bedingung eingeht. Sicherlich finden sich in diesem Buch eine ganze Reihe nützlicher Informationen, auch die eine oder andere didaktische Aufmerksamkeit, z. B. der Hinweis auf geostationäre Satelliten bei der Erklärung des rotierenden Koordinatensystems. Alle modernen Impulssequenzen werden erwähnt und mit Vektordiagrammen beschrieben. Dennoch muß ich feststellen, daß mich das Buch sowie die Verknüpfung von traditionellem NMR-Wissen mit dem über moderne Techniken insgesamt nicht zufriedenstellt. Meinen Studenten kann ich es nicht empfehlen, es gibt Besseres.

Buch (2) wendet sich an den Chemiker, der sich mit der Strukturaufklärung in Anorganischer und Organischer Chemie befaßt. Es setzt Kenntnisse über die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie voraus, im wesentlichen über den Zusammenhang zwischen δ , J und $T_{1\rho}$ mit den Eigenschaften der untersuchten Moleküle und ihrer Umgebung, wofür bewährte Bücher vorliegen. δ , J -Virtuose zu sein ist allerdings nicht Bedingung, da die modernen NMR-Methoden gerade bei der Spektreninterpretation helfend eingreifen. So befaßt sich das Buch schwerpunktmäßig mit der Praxis der neuen Impulstechniken, es behandelt die Einstellung des Spektrometers, die Erklärung und Durchführung der Experimente, exemplarische Beispiele und sogar Tests vorhandener oder neu zu erwerbender Apparaturen. Fotos illustrieren den grundsätzlichen Aufbau des Spektrometers. Ein ansprechender, den Leser freundlich führender Text (I/you/we-Stil) in Verbindung mit Vektordiagrammen im rotierenden Koordinatensystem (in die minutiös eingeführt wird) und einfachen Energieniveaudigrammen präsentiert den Stoff didaktisch hervorragend.

Um die Darstellung einfach zu halten, verzichtet der Autor völlig auf die Beschreibung der Experimente mit Spinoperatoren. Ein tieferes Verständnis der Null- und Mehrquantenprozesse kann deswegen mit dem Buch nicht erarbeitet werden. Als theoretischer Sündenfall ist lediglich die Diskussion des „off-resonance“-Falls im Rahmen der Blochschen Gleichung ohne Relaxation zu verzeichnen. Alle restlichen der 61 Gleichungen sind einfach und stellen quantitative Beziehungen zwischen Größen für die Messung oder Auswertung her. Gern folgt man den gedanklichen Wanderungen des Autors, die auf 275 Seiten durch zehn Kapitel führen: 8 S. Einführung, 30 S. Impuls-NMR und FT-NMR, 30 S. grundlegende experimentelle Methoden (Probenbereitung, Erreichung von Auflösung und Empfindlichkeit), 34 S. Beschreibung der Impuls-NMR (Vektormodell, Relaxation), 32 S. NOE (Mechanismus, Auswertung, Messung, Anwendung), 24 S. Polarisations-transfer und spektrale Editierung (INEPT, DEPT), 30 S. weitere experimentelle Methoden (Impulslängen und Hf-Feldstärken im homo- und heteronuclearen Fall, „composite pulses“, Breitband-DCPL, T_1 -Bestimmung, quantitative Messungen, selektive Anregung, Unterdrückung von Signalen), 62 S. homo- und 14 S. heteronucleare Verschiebungskorrelation sowie 18 S. Spinechos und δ , J -Spektroskopie. Jedes Kapitel schließt mit einem kurzen Literaturverzeichnis; insgesamt 130 Hinweise sind sicherlich nicht eine adäquate Darstellung der relevanten Literatur, was in Kapitel 8 mit nur 29 Zitaten besonders auffällt. Das Register nennt 600 Schlagwörter; wichtige Beispiele wie CT, PT und DCPL sind ausreichend untergliedert angegeben. Leider fehlt ein Verzeichnis der Abkürzungen, was bei der Neigung des Autors zu einigen weniger üblichen (RuSH = *Rubens*, *States* und *Habekorn*; HSC = Heteronuclear Shift Correlation; nOe = NOE etc.) dem Leser helfen würde. Natürlich hat auch der Druckfehlerteufel zugeschlagen, z. B. sind auf S. 74 die Abbildungslegenden vertauscht. Diese Seite will ohnehin eine Unglücksseite sein: Hier assoziiert der Autor Absorptions- und Dispersionsanteil mit x - bzw. y -Komponente der Magnetisierung und nicht, wie korrekt, herrührend vom Abfall des einzelnen FID-Signals x (oder y).

Insgesamt ein sehr verdienstvolles Buch, mit dem der Autor zweifellos sein Ziel erreicht hat und das in keinem Chemie-Institut fehlen sollte. Seine Lektüre kann jedem wärmstens empfohlen werden, der sich intensiver mit der modernen NMR-Spektroskopie befassen möchte, sei es als Einführung in die Praxis oder als Startlektüre für mehr theoretisch orientierte Monographien. In Arbeitsgruppen mit hoher Personalfuktuation scheint es mir bestens geeignet, dem „Neuen“ die „NMR-Minimalbasis“ zu vermitteln. Das Paperback-Buch hat einen fairen Preis und könnte sogar für Studenten erschwinglich sein.

Buch (3) bildet eine gute Ergänzung zu Buch (2), denn es beschreibt die grundlegenden Impulsexperimente im Rahmen des Produktoperator-Formalismus. Dazu dienen 671 Gleichungen auf 380 Seiten! Kapitel 1 präsentiert auf 18 S. knapp die theoretischen Grundlagen und stellt den Bezug zum Experiment her. Hervorzuheben ist die elegante Herleitung der Formeln zur Entwicklung des Spinsystems unter dem Einfluß von Hf-Impulsen, δ und J für Spins $1/2$ und 1 mit der Baker-Campbell-Hausdorff-Gleichung für Exponentialoperatoren. Die folgenden 34 S. behandeln 1D-Experimente (Kap. 2; Quermagnetisierung, Echos, J -Spektroskopie, spektrale Editierung, Entkopplung, NOE, J -Skalierung, selektive Anregung). Einen sehr wichtigen Beitrag für den NMR-Spektroskopiker liefert die Zusammenstellung der verschiedenen PT/CT-Methoden und DQ/MQ/ z -Filter in Kapitel 3 (57 S.), die das Forschungs-

engagement der Autoren deutlich erkennen läßt (vgl. *J. Magn. Reson.* 71 (1987) 322, zit. Lit.). Im umfangreichsten Kapitel 4 (102 S.) behandeln die Autoren die gängigen 2D-Experimente in Flüssigkeiten (2D-NMR-Spektren allgemein, δ , J-Spektroskopie, H,H- und H,X-COSY, MQ-Filterung, Relay-COSY, NOESY). Da auch einige exotische wie SuperCOSY, COCONOESY und ACCORDION diskutiert werden, ist mir unverständlich, warum ein so nützliches Experiment wie COLOC keine Erwähnung findet. Die mit Produktoperatoren mögliche prägnante Formulierung der 2D-Experimente zeigt sich sehr schön bei der Einleitung zu den COSY-Techniken auf S. 154. Die Mehrquanten-NMR findet eine kompakte Darstellung für Flüssigkeiten und Festkörper in Kapitel 5 (34 S.) und schließt ordnungsselektive Anregung und MQ-Bildgebung ein. Das letzte Kapitel „Experimentelle Methoden“ (20 S.) erfüllt nicht die durch den Titel geweckten Erwartungen, da es im wesentlichen die Kompensation von Inhomogenitäten des Hf-Feldes („composite pulses“) sowie – man lese und staune – bildgebende und in-vivo-NMR auf 11 Seiten (!) behandelt.

Der Inhalt des Buches ist, abgesehen vom letzten Kapitel, sehr gelungen und wird besonders den physikalisch-chemisch orientierten Leser befriedigen, der sich einen Überblick der Grundlagen der modernen NMR-Spektroskopie verschaffen möchte. Einige berechnete Wünsche bleiben aber unerfüllt. So sagt das Inhaltsverzeichnis nicht wesentlich mehr aus als der Titel bereits erwarten läßt. Dieser zeigt nicht, daß gerade die theoretische Fundierung der Experimente und Techniken den wesentlichen Teil des Buches ausmacht. Das Literaturverzeichnis, unterteilt in Grundlagen, Bücher und Monographien, CT, 2D-NMR in Flüssigkeiten, MQ-Spektroskopie, hochauflösende Festkörper-NMR sowie „composite pulses“ und NMR-Bildgebung, enthält nur 116 Zitate und gibt somit in keiner Weise ein adäquates Bild des Literaturstands. Zitate im Text fehlen gänzlich, sieht man einmal von der Herkunftsangabe des überwiegenden Teils der 259 Abbildungen ab. Dies führt zu Detektivspiel bei der Quellenfindung, so z. B. für angedeutete interessante Anwendungen in der ^2H -NMR-Spektroskopie (S. 226). Mit 140 Stichworten für 380 Textseiten, darunter viele Akronyme, ist das Register eher eine Pflichtübung für den Verlag als eine Hilfe für den Leser. Schnell ist man verlassen, so z. B. bei der Suche nach „phasesensitive 2D spectrum“ oder WALTZ-16, MLEV-16, die aber im Text erläutert werden. Wie bei Buch 1 und 2 fehlt auch hier eine Liste der Abkürzungen.

Zusammengefaßt: Keiner sollte sich wegen der erwähnten Mängel von der Lektüre dieses informativen Buches abschrecken lassen, das in die Beschreibung moderner Impulsexperimente mit dem Produktoperator-Formalismus hervorragend einführt. Der Gewinn ist groß, wenn man es wie ein Vorlesungsskript durcharbeitet, was für die NMR von Flüssigkeiten ca. 260 Seiten ausmacht. Eine Anschaffung des Buches kann ich empfehlen. Allerdings: als Referenzquelle ist es nicht geeignet.

Buch (4) schließlich kann man als das 2D-NMR-Buch schlechthin oder auch als viele Bücher in einem ansehen. Inwieweit es dem Ruf, das „neue Testament“ für die NMR-Spektroskopiker zu sein, gerecht wird, bleibt abzuwarten. Dem „alten“ (dem „Abragam“) gleicht es jedenfalls nahezu exakt in Farbe, Format, Seitenzahl und Gewicht (und Verlag). Die Kompetenz der neuen Prediger steht außer Frage, und ihr Charisma ergreift, besonders wenn sie Licht auf das spektrale Chaos werfen (Kap. 7, Separation von Wechselwirkungen, 42 S.), vom Baum der NMR-Erkennntnis berichten (Kap. 8, H,H- und H,X-COSY, 90 S.) oder sogar die verbotenen Früchte der Spek-

trokopie anbieten (Kap. 5, MQ-Übergänge, 41 S.). Nach Einführung (9 S.) erzählt Kapitel 2 von der Dynamik der Kernspinsysteme (60 S.). Dichte- und Superoperatoren in und außerhalb des Liouville-Raumes geben uns Energie und Relaxation. Von Manipulationen des Hamilton-Operators und stroboskopischer Beobachtung berichtet Kapitel 3 (20 S.). Kapitel 4 ist das Buch der 1D-FT-NMR-Spektroskopie (152 S.), mit Systemtheorie, klassischer und quantenmechanischer Beschreibung, nichtidealen Impulsen, Empfindlichkeit, heteronuclearem PT und Untersuchung der Dynamik molekularer Prozesse und Doppelresonanz. Kapitel 6 stellt prägnant, aber auch mathematisch anspruchsvoll die Prinzipien der 2D-FT-NMR-Spektroskopie dar (Kohärenztransferwege, 2D-FT, Linienformen und 2D-Manipulationen; 75 S.). Kapitel 9 berichtet über dynamische Prozesse wie PT, Kreuzrelaxation (NOE) sowie chemischen Austausch (50 S.) und Kapitel 10 schließlich über NMR-Bildgebung (26 S.). Alles in allem sind es insgesamt 596 Druckseiten, in die sich 1260 Gleichungen betten. Die Quellen sind sorgfältig recherchiert (selbst das Rauschen in höherer Ordnung schreckt nicht!) und kapitelweise geordnet, ihre Gesamtzahl beträgt 971. Zu berücksichtigen ist, daß zwischen Vorwort (März 1985) und Bucherscheinung etwa zwei Jahre liegen. Einige neuere Arbeiten, z. B. über schnelle NMR-Bildgebung (z. B. FLASH), fehlen deshalb. Im Register finden sich rund 1500 Eintragungen, nach dem Stichwort Exponentialoperator sucht man aber – kaum glaublich – vergeblich.

Das Züricher Buch bietet, wie nicht anders zu erwarten, eine umfassende theoretische Beschreibung der modernen Impuls-NMR-Spektroskopie. Dies schließt die Relaxation von MQ-Kohärenzen ein. Obwohl die gegebenen Prinzipien allgemein gelten, liegt der Schwerpunkt der Ausführungen auf Anwendungen in Flüssigkeiten. Für feste Proben wird die Trennung von δ und dipolarer Kopplung sowie von δ (isotrop) und δ (anisotrop) behandelt. Für den Chemiker könnte es nützlich sein, sich vor der intensiven Lektüre des Buches erst mit der Technik der Exponentialoperatoren vertraut zu machen (Buch (3) oder Slichter: *Principles of Magnetic Resonance*, Harper & Row, New York 1963). In gleicher Weise ging man früher vor, wenn es galt, im „Abragam“ die Seiten 22–24 zu verstehen. Aber auch für den theoretisch weniger geschulten Kollegen bietet das Buch vieles, z. B. Optimierung von 1D-NMR-Signalen (Ernst-Winkel, S. 125), spektrale Editierung (S. 192), Übersicht der T_1 -Meßmethoden (S. 202), chemische Reaktion während der FID-Aufzeichnung (S. 211), Spin-Filterung (S. 431) und die wichtigen „sieben goldenen Regeln“ für 2D-NMR-Messungen (S. 357). Äußerst instruktiv ist die Diskussion der Empfindlichkeit in der H,X-COSY (S. 468) für den Fall, daß ein mit Protonen koppelnder unempfindlicher Kern mit 1D- oder 2D-Meßsequenzen untersucht werden soll. Für ^{15}N beträgt das relative Signal/Rausch-Verhältnis je nach Sequenz 1, 10, 30 oder 300, entsprechend einer Meßzeit von 25 h, 15 min, 100 s bzw. 1 s.

Das Buch von Ernst, Bodenhausen und Wokaun ist zweifelsohne als das Standardwerk der modernen NMR-Spektroskopie anzusehen, das die theoretischen Grundlagen der in der Strukturaufklärung eingesetzten neuen Impulsexperimente darlegt. Es wird allen Kollegen unentbehrlich sein, die sich aus „erster Hand“ über dieses anspruchsvolle Gebiet informieren möchten und sollte in keiner Institutsbibliothek fehlen. Für den physikalisch-chemisch orientierten NMR-Spektroskopiker dürfte es zukünftig zur Pflichtlektüre gehören.

Was ergibt sich summa summarum? In den letzten zehn Jahren sind neue Techniken in der NMR-Spektroskopie

eingeführt worden, mit denen Standardprobleme der Chemie schneller lösbar und Fragen zur Struktur komplexer Systeme (z. B. Proteine in Lösung) überhaupt erst beantwortbar sind. Prinzipien und Anwendungsbeispiele mußten bisher im wesentlichen der Originalliteratur entnommen werden. Entsprechende Monographien fehlten, wenn man von der als Buch erfolgreichen Doktorarbeit von *Ad Bax* absieht. Diese Situation ändert sich jetzt schneller, als es den um ihre schmalen Etats besorgten Bibliotheksverantwortlichen lieb sein dürfte. Neben den hier rezensierten vier Büchern stehen weitere ante portas^[*]. Der Preis für die Aktualisierung allein des NMR-Buchbestandes kann bei diesem Angebot leicht DM 1000 übersteigen. Hinsichtlich der vier rezensierten Bücher ist allerdings guter Rat nicht teuer. Die Beschaffung von Buch (1) ist nicht empfehlenswert. Buch (2) sollte in keinem chemischen Institut fehlen, und es ist jedem zu empfehlen, der sich in die Praxis der NMR-Spektroskopie einarbeiten möchte. Das Studium von Buch (3) kann allen angeraten werden, die bereits NMR-Erfahrung haben und sich ein vertieftes Verständnis moderner Impuls-NMR-Experimente auf der Basis der Produktoperatoren aneignen möchten. Buch (4) schließlich ist das Standardwerk, das in jede Bibliothek und auf den Schreibtisch des NMR-Spezialisten gehört.

Dieter Ziessow [NB 853]
Institut für Physikalische Chemie
der Technischen Universität Berlin

Organotitanium Reagents in Organic Synthesis (Reihe: Reactivity and Structure, Concepts in Organic Chemistry, Band 24). Von *M. T. Reetz*. Springer, Berlin 1986. X, 236 S., geb. DM 168.00. – ISBN 3-540-15784-0

Die Bedeutung der frühen Übergangsmetalle, besonders des Titans, für die organische Synthese hat in der ersten Hälfte der achtziger Jahre beträchtlich zugenommen. Es ist daher zu begrüßen, daß mit *M. T. Reetz* einer der herausragenden Forscher auf diesem Gebiet einen zusammenfassenden Fortschrittsbericht über das aktuelle und wichtige Gebiet der Anwendung von Organotitan-Reagentien in der Organischen Synthese vorlegt.

Nach einer kurzen, allgemeinen Einführung in die Anwendung von Organotitan-Verbindungen in der Organischen Chemie werden im zweiten Kapitel die Darstellung sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften einiger einfacher Organotitan-Reagentien besprochen. Die Erhöhung der Selektivität bei Reaktionen von Carbanionen durch Titanierung als übergeordneter Gesichtspunkt wird erstmals im dritten Kapitel deutlich, das sich mit der Chemo Selektivität von Organotitan-Reagentien befaßt. Das umfangreiche Material wird dem Leser in klar gegliederter Form präsentiert.

Im kurzen vierten Kapitel werden Untersuchungen zur Reaktionskinetik behandelt. Einen Schwerpunkt bildet das fünfte Kapitel über die Stereoselektivität der Addition von Organotitan-Reagentien an Carbonylverbindungen. Hier werden unter anderem die diastereofaciale Selektivität mit und ohne Chelat-Kontrolle, die Diastereoselektivität bei der Addition prochiraler, titanierter Anionen sowie enantioselektive Additionen ausführlich besprochen. Dem kurzen sechsten Kapitel über Michael-Additionen folgt das wichtigere siebte über nucleophile Substitutionen mit Or-

ganotitan-Reagentien. Den Abschluß bildet das relativ kurze achte Kapitel über Carbonyl-Methylierungen.

Neben der Synthese und Stabilität der besprochenen Reagentien sind die Kapitel über die Selektivität der Reaktionen von Organotitan-Reagentien die Schwerpunkte des Buches. Dies ist zu begrüßen, da Organotitan-Reagentien besonders auf dem vor allem für die Naturstoffchemie wichtigen Gebiet der Selektivität anderen Reagentien überlegen sind. Dies wird durch die häufigen Vergleiche mit Organolithium-, -magnesium- oder -kupferverbindungen sehr deutlich. Es ist erfreulich, daß das in der Originalliteratur in bisweilen verwirrender Fülle angebotene Material hier wohlgeordnet, in klarem Stil und verständlich dargestellt wird. In den meisten Fällen werden die Reaktionsmechanismen diskutiert und die Selektivität der Produktbildung auf die wahrscheinlichen Übergangszustände zurückgeführt. Der Leser lernt, wie die sterischen und elektronischen Verhältnisse durch die Wahl des Titan-Reagens beeinflusst werden.

Das siebte Kapitel über Substitutionsreaktionen stellt eine weitere, wichtige Anwendung von Organotitan-Reagentien vor, die hier als Titanenolate der α -Alkylierung von Carbonylverbindungen mit einem tertiären Alkylrest erstmals allgemein ermöglichen. Ähnliches gilt für die Alkyltitan-Verbindungen zur Alkylierung tertiärer Halogenide. Das achte Kapitel über Carbonyl-Methylierungen erscheint auf den ersten Blick etwas kurz; dies spiegelt jedoch den derzeitigen Stand der Forschung wider. Alle Kapitel weisen umfangreiche Literaturverzeichnisse (bis Anfang 1985) auf. Dabei störte mich nur, daß gelegentlich schwer zugängliche Quellen wie Diplomarbeiten mit aufgenommen wurden.

Das vorliegende Buch beschreibt den gegenwärtigen Stand der Forschung vollständig, klar gegliedert und lesbar. Es kann für die Ausbildung fortgeschrittener Studenten ebenso empfohlen werden wie in der Forschung tätigen Kollegen. Der Preis wird manche private Anschaffung verhindern; nicht zuletzt dies macht den Band für chemisch orientierte Bibliotheken unentbehrlich.

Holger Butenschön [NB 800]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Mülheim a. d. Ruhr

Polymer Synthesis. Von *P. Rempp* und *E. W. Merrill*. Hüthig & Wepf Verlag, Heidelberg 1986. 315 S., geb. DM 96.00. – ISBN 3-85739-116-2

Das vorliegende Lehrbuch ist aus Skripten zu Vorlesungen entstanden, die die beiden Autoren während der vergangenen zwölf Jahre am Department of Chemical Engineering des Massachusetts Institute of Technology gehalten haben. Im Vordergrund steht die Polymersynthese; Fragen der Charakterisierung (Struktur und Eigenschaften) sowie physikalisch-chemische Aspekte der Polymerwissenschaften werden nur insofern berücksichtigt, als sie für die Synthese wichtig sind.

Den Text haben sich beide Autoren geteilt: *P. Rempp* hat den ersten Teil des Buches verfaßt, der sich mit der Polymersynthese im Laboratoriumsmaßstab befaßt. Dabei werden Reaktionsmechanismen, kinetische Aspekte und Konsequenzen für Molekulargewichtsverteilung und molekulare Strukturen berücksichtigt. *E. W. Merrill* schrieb den zweiten Teil des Buches, der sich mit industriell durchgeführten Polymerisationsprozessen befaßt, wobei heterogenen Systemen und kontinuierlichen Prozessen besondere Bedeutung beigemessen wird.

Der erste Teil des Buches spiegelt die klassische Einteilung einer anspruchsvollen Vorlesung „Einführung in die Makromolekulare Chemie“ wider. Nach einem allgemei-

[*] Beispielsweise: W. R. Croasmun, R. M. K. Carlson: *Two-dimensional NMR Spectroscopy: Applications for Chemists and Biochemists*. VCH Publishers, New York 1987, DM 197.00; K. Wüthrich: *NMR Studies of Proteins*, Wiley, New York 1987, \$ 49.95; W. W. Paudler: *Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley, New York 1987, ca. \$ 49.00.