

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Advances in Boron and the Boranes. (Serie: Molecular Structure and Energetics). Serienherausgeber: J. F. Liebman und A. Greenberg; Bandherausgeber: J. F. Liebman, A. Greenberg und R. E. Williams. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim VCH Publishers, New York 1988. XX, 547 S., geb. DM 195.00. - ISBN 3-527-26624-0; 0-89573-272-6

Zeichnen sich die meisten der bisher erschienenen neun Bände der Reihe durch Titel aus, deren Allgemeinheit der Allgemeinheit des Reihentitels nicht nachsteht („Physical Measurement“, „Studies of Organic Molecules“, „Structure and Reactivity“ etc.), so behandelt der vorliegende Band ein Stoffgebiet, das schärfer umrissen ist: das Gebiet der Molekül-Borverbindungen. Ausgeklammert bleibt das bedeutende Gebiet der Festkörperverbindungen des Bors, also der keramischen Borphasen (Boroxid, -nitrid und -carbid), der Metalloxyborate und der Metallboride. Die hauptamtlichen Bor-Molekülchemiker, eine etwa hundertköpfige Familie, beruft sich weltweit auf Alfred Stock als ihren geistigen Urvater. Sein Vermächtnis wurde größtenteils in den USA weitergeführt, wo sich in den dreißiger Jahren an der Universität von Chicago um Schlesinger ein Zentrum der Borchemie bildete. Einer der bedeutendsten Vertreter wurde Anton B. Burg. Sein 80. Geburtstag war der Anlaß für ein Symposium, das das Loker Hydrocarbon Institute am 14. März 1985 in Los Angeles veranstaltete. Umstande halber waren vornehmlich die amerikanischen Glieder der Borfamilie mit von der Partie. Aus ihren Symposiumsbeiträgen entstand der vorliegende Band mit nur einem Kapitel nicht-amerikanischen Ursprungs unter 22 Beiträgen, die sich ganz überwiegend mit der Borcluster-Chemie auseinandersetzen, also mit jenen Elektronenmangelverbindungen, an deren Aufbau „nicht-klassische“ Mehrzentrenbindungen beteiligt sind.

Im ersten Kapitel ist Burgs Geburtstagsrede abgedruckt. Obgleich Burg auch nach dem 80. Geburtstag noch lesenswerte Originalarbeiten publiziert hat – der frühere Champion im Stabhochsprung hat sich jung gehalten –, dient dieses Kapitel der historischen Reminiszenz. Kenntnisreich und erfahren wie kaum ein anderer, ist er auch in der mit Versen garnierten schriftlichen Darstellung so originell, wie er es als Mensch stets gewesen ist, etwa als er in jungen Jahren in der Institutsbibliothek über dort sitzende Forscher aus dem Stand hinwegsetzte, eine für den Hochspringer nützliche, für die anderen überraschende Übung, oder als er später als Professor der University of Southern California mit Gasmaske auf kalifornischen Highways radelte, weniger Sinnbild des bürgerlichen Protestes als der konstruktiven und

pragmatischen Haltung, zu der uns die Experimentalchemie erzieht.

Was Wunder, daß etliche der folgenden Kapitel von geschichtsträchtigen Gedanken durchzogen sind und auf die Darstellung allgemeiner Zusammenhänge abstellen. R. E. Williams, der Organisator jenes Symposiums und einer der herausragenden Systematiker unter den Borcluster-Chemikern, berichtet zusammen mit G. K. S. Prakash, L. D. Field und keinem Geringeren als G. A. Olah, daß die NMR-Verschiebungen von B- und C-Atomen in äquivalenten Positionen zweier isoelektronischer Clustermoleküle zueinander proportional sind, so daß sich umgekehrt aus der Befriedigung dieser Proportionalität strukturelle Analogien ableiten lassen. So ergab sich unter anderem, daß das aus Cyclopropan durch Protonierung in Supersäure hervorgehende Carbokation $C_3H_2^+$ mit dem altbekannten Anion $B_3H_8^-$ vergleichbar ist. Erblickt man nun im protonierten Nortricyclan, also im seinerzeit heiß diskutierten Norbonyl-Kation, ein Derivat des Grundkörpers $C_3H_2^+$, so erscheinen jene Diskussionen in einem abschließenden systematischen Licht: Selbstverständlich handelt es sich um ein nicht-klassisches Kation und nicht um die Valenztautomerie zwischen zwei enantiomeren klassischen Kationen, jetzt ebenso selbstverständlich wie etwa das Versagen der Valenztautomerie zweier Cyclohexatrien-Moleküle als Strukturmodell für Benzol. Mit derselben Proportionalitätsregel läßt sich das Kation $Me_2CBH_4^+$ als isoelektronisch mit 1,1-Dimethyldiboran und $MeC_2BH_2^+$ als vergleichbar isoelektronisch mit dem Anion $MeB_3H_8^-$ identifizieren, was nicht weniger bedeutet als den Nachweis des Aufbaus ungewöhnlicher CHB-Brücken im Zuge der Einwirkung von Me_2CH^+ auf BH_4^- .

Treffend bemerkt R. N. Grimes, daß sich die synthetische Borcluster-Chemie (ganz im Gegensatz zur analytischen) heute in einem ähnlichen Stadium befindet wie die Organische Chemie im letzten Jahrhundert (nämlich im Stadium der „Sammler und Jäger“, darf der Rezensent ergänzen), obwohl gerade Grimes mit die schönsten Beiträge zur Überwindung jenes Stadiums liefert, etwa mit der Struktur-Vervielfachung durch oxidative Verschmelzung zweier Clusterhälften oder mit der η -Bindung des Metalls von Metallcarbaboranen an aromatische Verbindungen wie C_6H_6 , $C_7H_8^+$, $C_8H_8^{2+}$ oder Paracyclophan. Vorwiegend mit Synthesen befaßt sich auch der Beitrag von S. G. Shore, der bei den reinen Borhydriden zu Hause ist wie kaum ein anderer. Er berichtet hier zusammen mit J. R. Werner unter anderem über ergiebige Synthesen höherer Borhydride und Borhydrid-Anionen aus Pentaboran(9) sowie über ein Anion $B_{10}H_{12}I^+$ mit unerwarteter Struktur. Die tschechischen Autoren B. Štíhr, J. Plešek und S. Heřmánek tragen präparative Befunde an Nona-, Deca- und Undecaboranen und -boraten mit den Heteroatomen C, N, S oder Se, zum Teil noch dazu Fe, Co, Ni oder Pt, zusammen. G. Kodama erzeugte im Bereich der drei- bis sechsatomigen Borcluster weitere elektronenreiche *hypho*-Spezies durch die Addition von Lewis-Basen, während J. A. Morrison die Chemie der besonders elektronenarmen Borsubhalogenide mit extremem Elektronenmangel („electron-hyperdeficient compounds“), vor allem von B_4Cl_4 , B_8Cl_8 und B_6Cl_6 , verdienstvoll zusammenfaßt und über mehrere neue Reaktionen berichtet. N. S. Hosmane gibt zusammen mit J. A. Maguire eine detaillierte Aufzählung jener Carbaborane, die außer C noch die schwereren Elemente der 3. oder 4. Hauptgruppe als Gerüstheteroatome enthalten. Schließlich berichten I. J. Todd, A. Arafat, J. Baer und J. C. Huffman unter originalgetreuer Übernahme von vier Tabellen mit Meßwerten aus einer Zeitschrift über eige-

ne und andere Arbeiten auf dem Gebiet der Thia- und der noch wenig erschlossenen Azaborane.

Wer dem Fehlen einer geschlossenen Synthesystematik abhelfen will, kommt um die Aufklärung der Reaktionsmechanismen nicht herum. *D. F. Gaines* baute zusammen mit *D. E. Coons* und *J. E. Heppert* ein ^{10}B -Atom in 2-Methylpentaboran(9) ein und wies NMR-spektroskopisch eine baseninduzierte Umlagerung am B_5 -Gerüst nach. *T. B. Fehlner* hat den Mechanismus von Reaktionen des instabilen Boran-Grundkörpers BH_3 mit mehreren organischen Molekülen mit Hilfe eines Molekularstrahlmassenspektrometers untersucht und weiterhin der Struktur und Reaktivität der BH_3 -Einheit im Clustermolekül $[\text{HFe}_3(\text{CO})_9(\text{BH}_3)]$ nachgespürt. *T. Onak* widmete sich dem Mechanismus der Isomerisierung von Mono- und Dihalogenderivaten von *closo*-Dicarbaheptaboran. Um die katalytische Wirkung von PdBr_2 bei der Alkenylierung und von PtBr_2 bei der BB-Verknüpfung von Clustermolekülen bemühte sich *L. Sneddon* gemeinsam mit *E. W. Corcoran*. Umgekehrt setzt *M. F. Hawthorne*, der Altmeister der Metallacarbaboranchemie, ein Rhodadicarbadodecaboran als Katalysator ein, um Doppelbindungen in Alkenen zu verschieben oder zu hydrieren.

R. A. Beaudet rollt die epochemachende Strukturgeschichte des Diborans auf. Das Vorurteil von dessen Ethan-homologer Struktur hatte sich trotz des intuitiv richtigen Vorschlags von *Dilthey* im Jahre 1921 und trotz der Fingerzeige, die *A. B. Burg* schon Ende der dreißiger Jahre gab, bis zur Jahrhundertmitte gehalten. Dann aber mußte das Primat der Zweielektronenzweizentrenbindung endgültig eingeschränkt und die nicht-klassische Mehrzentrenbindung akzeptiert werden, und zwar sowohl aufgrund zwingender experimenteller Indizien (zunächst Infrarot- und Elektronenbeugungsdaten, später Röntgenbeugungsdaten) als auch aufgrund theoretischer Einsichten. Die breite chemische Öffentlichkeit hat dann länger gebraucht, die Mehrzentren- σ -Bindungen zu akzeptieren als die Mehrzentren- π -Bindungen, vielleicht weil die in den fünfziger und sechziger Jahren für die Beschreibung konjugierter π -Elektronensysteme besonders gängigen mesomeren Grenzformeln den theoretisch Unbefangenen das Bild intakter Zweielektronenzweizentren-Bindungen vorgaukelten. *Beaudet* gibt weiterhin einen detaillierten Überblick über die bekannten Strukturen neutraler Borhydride und Carbaborane und zählt offene Strukturprobleme auf. Im Anhang stellt er Atomkoordinaten von 31 kristallinen Verbindungen tabellarisch zusammen.

S. H. Bauer, der Altmeister der Elektronenbeugung und Weggefährte *Burgs* seit mehr als einem halben Jahrhundert, gibt einen ausgezeichneten Überblick über Bildung, thermodynamische und spektroskopische Daten hochreaktiver borhaltiger Moleküle sowie über die Kinetik einiger ihrer Elementarreaktionen mit kleinen Molekülen und mit den Atomen O und N. – *J. F. Liebman* hat zusammen mit *J. S. Chickos* und *J. Simons* einfache Regeln zur Voraussage thermodynamischer Parameter, insbesondere der Verdampfungsenthalpie, gefunden und wendet sie auf allerlei Borverbindungen an. Ob sich die hierfür nötige Begriffsschöpfung der „plemeioelektronischen Verwandtschaft“ von Substanzen durchsetzen läßt, wird die Zukunft lehren. Schließlich hat *L. Pauling* seine neuere statistische Theorie der nicht-synchronisierten Resonanz kovalenter Bindungen zusammen mit *Z. S. Hermann* auf elementares Bor (unglücklicherweise auf das in reiner Form gar nicht existierende sog. „tetragonale Bor“) sowie auf einfachere Borhydride angewandt.

Nicht von Clusterboranen handelt der Bericht von *D. S. Matteson* über die asymmetrische Synthese von Alkoholen $\text{R}-\text{CHMe}-\text{OH}$ und $\text{R}-\text{CHMe}-\text{CHMe}-\text{OH}$ mit Hilfe

der Pinandiolatoboryl-Gruppe als Auxiliar. *K. Niedenzu* beschreibt Darstellung und Eigenschaften von 76 „Pyrazabolen“, das sind die Sechsring-Cyclodimere der instabilen (1-Pyrazolyl)borane. *A. R. Siedle* geht von einer Übersicht über die bekannte Brønsted-Acidität gewisser H-Atome in Borhydriden aus, um dann Bis(fluorsulfonyl)methan und -amin als starke Protonen-Säuren zu erörtern. *B. F. Spielvogel* faßt die vielseitige chemotherapeutische Wirksamkeit der Aminosäure-Homologen vom Typ $\text{L}-\text{BH}_2-\text{COOR}$ und $\text{L}-\text{BH}_2-\text{CONEt}_2$ ($\text{L} = \text{NH}_2\text{Me}_{3-x}$) zusammen, die sich allerdings in der Neutroneneinfang-Therapie als ungeeignet erweisen.

Für die Molekülchemie des Bors und speziell auch für die Borcluster-Chemie stehen mehrere Monographien zur Verfügung, z. B. die in der Reihe „Modern Inorganic Chemistry“ von *R. N. Grimes* 1982 herausgegebene Monographie „Metal Interactions with Boron Clusters“. Des weiteren wird der rapide Fortschritt alle drei Jahre in Berichten über die Hauptvorträge bei den Internationalen IUPAC-Treffen über Borchemie zusammengefaßt. Der hier vorliegende Band ist als Zwischending zwischen Monographie und Fortschrittsbericht anzusehen. Die Akzente, die den drei Bereichen Chemiegeschichte, Überblick über ein Teilgebiet und Darstellung neuerer Ergebnisse eines Teilgebietes verliehen werden, schwanken von Kapitel zu Kapitel. Bei großer verlegerischer Sorgfalt und gutem drucktechnischen Format ist die Lektüre des Bandes ein „Muß“ für die Borchemiker und kann all denen empfohlen werden, die sich professionell mit Clustern oder die sich nur nebenbei mit Borchemie oder die sich mit neuerer Chemiegeschichte befassen. Eine Bibliothek, die Wert auf gute Ausstattung im Bereich der anorganischen Molekülchemie legt, sollte das Buch beschaffen.

Peter Paetzold [NB 967]

Institut für Anorganische Chemie
der Technischen Hochschule Aachen

Analytical Artifacts: GC, MS, HPLC, TLC and PC. (J. of Chromatography Library, Vol. 44.) Herausgegeben von *B. S. Middleditch*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1989. 1033 S., geb. Hfl 495.00. – ISBN 0-444-87158-6

Jeder ehrliche Analytiker hat schon Substanzen in seinen Proben nachgewiesen, über deren Vorkommen er zunächst verwundert war. Sorgfältige Nachforschungen haben dann häufig dazu geführt, daß sich diese Substanzen auf mysteriöse Weise, bedingt durch „Murphy's Law“, bei irgendeinem Reinigungs- oder Probevorbereitungsschritt oder schon bei der Probenahme in die Analysenprobe eingeschlichen haben. Derartige Vorkommnisse werden in den Publikationen entweder verschämt verschwiegen – wer gesteht schon gern Dummheiten ein – oder in Nebensätzen geheimnisvoll umschrieben. Sollen doch die anderen die gleichen Fehler machen.

Es ist daher erstaunlich, wie viele chromatographische Fehlinterpretationen sich doch in der Literatur finden ließen und im vorliegenden Werk auf über 1000 Seiten lexikalisch zusammengefaßt wurden. Die Fallstricke sind überall aufgestellt und entweder unter dem Namen der fälschlich nachgewiesenen Substanz aufgeführt oder wodurch sie eingeschleppt wurden. So sind z. B. unter dem Stichwort Tenax, ein häufig zur Anreicherung von organischen Spurenkomponenten in Luft verwendetes Polymer, mehr als 40 Substanzen und Substanzklassen zusammengefaßt, die in Umweltproben gefunden wurden, aber aus dem Polymer selbst stammen. Daß Siloxane Proben verunreinigen können, die gaschromatographisch oder an Umkehrphasen-Säulen gerei-