

vielfältigen Fehler vermisst, die bei der Durchführung und Interpretation von Kristallstrukturanalysen gemacht werden können (und leider auch immer häufiger gemacht werden). Dies wäre eine willkommene Gelegenheit gewesen, die inzwischen umfangreiche Literatur über „falsche Kristallstrukturanalysen“ Revue passieren zu lassen, die wichtigsten Fehlermöglichkeiten zu zeigen und den Leser über dieses sicherlich besonders wichtige Gebiet etwas nachdenken zu lassen.

Dieser (nur sehr kleine) Einwand gegen das insgesamt ausgezeichnete Buch soll allerdings in keiner Weise die Anerkennung schmälen, die es verdient hat. In der Art der Darstellung, im Aufbau und bei den Beispielen ist es ein typischer „Glusker“, und man merkt an fast jedem Punkt, daß hier die reichen Erfahrungen in Forschung und Lehre eines ganzen Kristallographenlebens mit in den Text eingeflossen sind. Es fällt nicht schwer vorherzusagen, daß das vorliegende Buch mit Sicherheit für die nächsten Jahre eines der Standardwerke der chemischen (Molekül-)Kristallographie sein wird.

Gerhard Müller
Fakultät der Chemie
der Universität Konstanz

Radical Chemistry. (Reihe: Ellis Horwood Series in Organic Chemistry.) Von *M. J. Perkins*. Ellis Horwood, New York, 1994. 182 S., Broschur 18.00 \$. – ISBN 0-13-320920-2

M. J. Perkin's „Radical Chemistry“ weist weniger als 200 Seiten auf, doch es deckt sehr ordentlich die wesentlichen Aspekte der Radikalchemie ab. Nach einer kurzen, im wesentlichen historischen Einleitung werden im zweiten Kapitel zunächst die Kinetik von Radikalreaktionen behandelt und die wichtigsten Begriffe eingeführt: Kettenstart, unimolekulare und bimolekulare Radikalreaktionen, radikalische Fragmentierungen, Radikalumlagerungen, Radikal-Radikal- und Radikal-Molekül-Reaktionen. Im dritten Kapitel werden Kettenstart und Methoden zur Bildung von Radikalen sowie Radikal-Radikal-Reaktionen genauer diskutiert, wobei ein Schwerpunkt auf der Diskussion von freien Radikalen und Radikalpaaren im Lösungsmittelfeld liegt. Anschließend (Kapitel 4) werden Reaktivität und Selektivität von Radikalreaktionen besprochen: zunächst für die Bromierung und Chlorierung von Alkanen, danach für die radikalische Addition an Doppelbindungen. In drei Unterkapiteln werden dann die wichtigen Selektivitäts-

bestimmenden Einflüsse vorgestellt: die stereoelektronischen Effekte (z.B. bei Fünfringcyclisierungen), die polaren und die sterischen Effekte (bei persistenten Radikalen). Das Kapitel schließt mit der Diskussion intra- und intermolekularer Konkurrenzreaktionen sowie der Konkurrenz zwischen Addition und Abstraktion am Beispiel der *N*-Bromsuccinimid-(NBS)-Bromierung von Cyclohexen.

Erst im fünften Kapitel werden Radikalnachweise und Radikalstruktur besprochen (ESR, Hyperfeinaufspaltung, σ - und π -Radikale, Spin-trapping). Das Kapitel schließt mit einer Einführung in die ENDOR- und die CIDNP-NMR-Spektroskopie. Kapitel 6 widmet sich den Radikalen in der organischen Synthese. Bei den Kettenreaktionen werden zunächst Umwandlungen funktioneller Gruppen besprochen: NBS-Bromierung, Toray-Prozeß, Hoffmann-Löffler-Freytag-Reaktion, Verwendung von Barton-Estern. Bei den C-C-Verknüpfungen steht die Zinnhydrid-Methode im Mittelpunkt, bei ihrer Anwendung werden vor allem Fünfringcyclisierungen vorgestellt. Das Kapitel schließt mit Radikalreaktionen, die nicht als Kettenreaktion ablaufen, wie der radikalischen Oxidation von Phenolen zu Chinonen. Inhalt des siebten Kapitels sind stereochemische Betrachtungen. Hier wird die intramolekulare asymmetrische Induktion für unterschiedliche Reaktionen von prochiralen Radikalzentren diskutiert. Lobenswert ist der kurze Ausflug zu den Radikal-Ionen und Elektronen-transferreaktionen in Kapitel 8. In Kapitel 9 „Some special topics“ werden schließlich noch andere wichtige Aspekte der Radikalchemie besprochen, unter anderem FMO-Theorie, Einführung des SOMOs, Diskussion nucleophiler und elektrophiler Radikale, Radikalkinetik und Thermodynamik, capto-dative Substituenteneffekte, Autoxidation am Beispiel ungesättigter Lipide sowie Antioxidantien.

Zum Schluß gibt das zehnte Kapitel eine Einführung in das aktuellste Gebiet der Radikalchemie: „Radicals in Biology“. Zunächst werden das Hydroxy-Radikal und die Wirkung von Vitamin E diskutiert, dann folgen Enzymreaktionen. Das Kapitel schließt mit der Bergman-Cyclisierung der Endiine. Im Anhang folgt eine Auflistung ausgewählter absoluter Geschwindigkeitskonstanten für radikalische Elementarreaktionen. Das Buch schließt mit ausgewählter weiterführender Literatur und einem Aufgaben-Kapitel; als Hilfe sind die Original-Literaturstellen angegeben.

Alles in allem ist das Buch ein schöner Überblick über die Radikalchemie, in

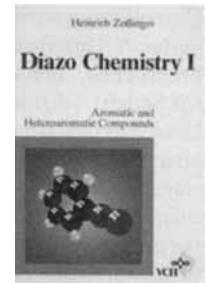
dem (fast) nichts fehlt (ich vermisste z.B. Radikaluhren und Radikalstabilitäten). Die Strukturierung des Buches ist nicht ganz optimal, da z.B. die NBS-Bromierung an drei Stellen erwähnt wird. Auch ist das fünfte Kapitel zu Struktur und Nachweis der Radikale zwischen Reaktivität und Selektivität einerseits und den synthetischen Aspekten andererseits nicht optimal angeordnet. Dennoch: ein schöner Einstieg/Überblick über die Radikalchemie zu einem vernünftigen Preis.

Ulrich Lüning
Institut für Organische Chemie
der Universität Kiel

Diazo Chemistry I. Von *H. Zollinger*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994. 453 S., geb. 198.00 DM. – ISBN 3-527-29213-6

Der Autor der vorliegenden Monographie über die Chemie aromatischer und heteroaromatischer Diazoverbindungen, Heinrich Zollinger,

ist wie kaum ein anderer geeignet und kompetent, umfassend und kritisch über eine Verbindungsklasse zu schreiben, die von großer industrieller Bedeutung ist und schwierige wissenschaftliche Fragen



aufwirft. Aus Erfahrung sowohl in der industriellen Anwendung von Diazoniumverbindungen als auch in wissenschaftlichen Untersuchungen zum Verständnis ihrer Reaktionsweise ist ein Werk entstanden, in dem diese Erkenntnisse eingebracht wurden. Die 1961 und 1987 erschienenen Bücher „Diazo and Azo Chemistry of Aliphatic and Aromatic Compounds“ bzw. „Color Chemistry“ (2. Aufl. 1991) von Heinrich Zollinger sind als Vorläufer dieses Buches zu sehen. Der zweite Teil, „Diazo Chemistry II“, der aliphatische und anorganische Diazoniumverbindungen zum Inhalt hat, wird innerhalb eines Jahres nach dem ersten Band erscheinen.

In 13 Kapiteln werden alle wichtigen Gesichtspunkte und Kriterien diskutiert, die zum Verständnis der Chemie aromatischer und heteroaromatischer Diazoverbindungen heute bekannt sind. Im einleitenden Kapitel (9 Seiten) werden die historische Entwicklung dargestellt und Klarstellungen zur Nomenklatur aromatischer und heteroaromatischer Diazoverbindungen gemacht. Herstellungsmetho-

den dieser Verbindungen werden im zweiten Kapitel (21 Seiten) behandelt. Dabei wird zunächst auf die üblicherweise durchgeführte Diazotierung von Aminen mit Alkalimetallnitrit in verdünnten Mineralsäuren eingegangen, dann werden Fragen der Diazotierung in konzentrierten Mineralsäuren und unter wasserfreien Bedingungen diskutiert. Es wird auch kurz auf die Isolierung von Diazoniumsalzen eingegangen und auf die Besonderheit der Diazotierung von Aminophenolen hingewiesen, die nach der leicht erfolgenden Deprotonierung als Diazoketone vorliegen. Mit den wenigen Methoden, Diazoniumsalze auf anderem Wege als über die Nitrosierung von Aminen darzustellen, wird dieses Kapitel abgeschlossen. Im dritten Kapitel (25 Seiten) über Kinetik und Mechanismus der Diazotierung wird nach einer kritischen Sichtung der umfangreichen Literatur zu diesem Thema besonders der Einfluß der verwendeten Mineralsäuren und ihrer Stärke auf den Mechanismus der Diazotierung diskutiert. Darüber hinaus werden die nucleophile Katalyse bei der Diazotierung sowie die Umwandlung isolierter *N*-Nitrosamine in Diazoniumsalze besprochen. Bei der im vierten Kapitel (23 Seiten) diskutierten Struktur von Diazoniumsalzen wird auf neueste Ergebnisse von Kristallstrukturermittlungen eingegangen und mit theoretischen Untersuchungen eine Erklärung für die spektroskopischen Befunde und das Reaktionsverhalten von Diazoniumverbindungen gegeben. In den Kapiteln 5 und 6 (48 Seiten) wird die Addition von Nucleophilen an Aryldiazoniumverbindungen diskutiert. Ausführlich wird dabei auf die Reaktion von Diazoniumsalzen mit Wasser in Abhängigkeit vom pH-Wert und anschließend auf Reaktionen mit O-, S-, N-, P- und C-Nucleophilen eingegangen. Mit intramolekularen Kupplungsreaktionen, die interessante Heterocyclen liefern, schließen diese Kapitel ab. Fragen zum Reaktionsmechanismus und zur Struktur der entstehenden Verbindungen bei der Addition von Nucleophilen an Diazonium-Ionen bilden den Inhalt von Kapitel 7 (16 Seiten). Mechanistische Aspekte der Reaktionen von Diazoniumverbindungen unter Stickstoffabspaltung werden in Kapitel 9 (48 Seiten) und präparative Anwendungen dieser allgemeinen Möglichkeit zur Einführung von Nucleophilen in nichtaktivierte Arene in Kapitel 10 (67 Seiten) abgehandelt. Nach einem kurzen Kapitel (15 Seiten) über Wirt-Gast-Komplexe von Arendiazoniumsalzen wird in Kapitel 12 (78 Seiten) auf die zweifellos wichtigste Reaktion aromatischer und heterocyclischer Diazonium-

verbindungen, die Kupplungsreaktion zu Azofarbstoffen, eingegangen. Im letzten Kapitel (19 Seiten) werden Bildung und Reaktionen von Triazenen besprochen.

Basierend auf den umfassenden Kenntnissen des Autors ist eine Monographie über aromatische und heteroaromatische Diazoniumverbindungen entstanden, die nahezu alle Informationen enthält, die sich ein auf diesem Gebiet tätiger Fachmann wünscht. Für jemanden, der dem Gebiet etwas ferner steht, könnte sich die oft sehr ins Detail gehende Darstellung als nicht leicht zu überwindende Aktivierungsschwelle erweisen. Im krassen Gegensatz zur sprachlichen Präzision des Textes steht die oft nachlässige Gestaltung der Formelschemata. Neben vielen Unkorrektheiten bezüglich der Stöchiometrie ist es vor allem die in vielen Fällen unüberlegte räumliche Anordnung der Formeln, die zu bemängeln ist. Gerade für den Nichtfachmann wären didaktisch ansprechende Formelschemata wünschenswert gewesen.

Jeder Chemiker – ob in der Industrie oder an der Hochschule –, der sich mit Diazoniumverbindungen beschäftigt, wird auf die „Diamo Chemistry“ von H. Zollinger nicht verzichten können. Es wäre darüber hinaus wünschenswert, wenn besonders die Lehrenden, auch wenn ihre Forschungsinteressen anders orientiert sind, bei der Behandlung der Diazoniumverbindungen auf das vorliegende Werk zurückgreifen würden.

Franz Effenberger

Institut für Organische Chemie
und Isotopenforschung
der Universität Stuttgart

Phosphorus-31 NMR Spectral Properties in Compound Characterization and Structural Analysis. Herausgegeben von L. D. Quin und J. G. Verkade. VCH Publishers, New York, 1994. 450 S., geb. 260.00 DM. – ISBN 1-56081-637-6

Die Präsentation von neuen Entwicklungen auf dem Gebiet der Strukturaufklärungsmethoden – im vorliegenden Fall der ^{31}P -NMR-Spektroskopie – ist ange-sichts des schnellen Informationszuwachses ein grundsätzlich begrüßenswertes Unternehmen der Herausgeber. Als Stichworte dieser neuen Entwicklungen seien hier nur Automation durch Probenwechselroboter, mehrdimensionale NMR-Experimente mit Heterokern-Heterokern-Verschiebungs-Korrelation (HET-COR), mehrfach isotopenmarkierte Phosphorverbindungen biologisch inter-

essanter Verbindungen und Festkörper-NMR-Spektroskopie genannt. Daß dies jedoch nicht ganz unproblematisch ist, wird besonders deutlich, wenn man das vorliegende Buch mit seinem Vorgänger aus der Reihe *Methods in Stereochemical Analysis* vergleicht, das nicht mehr aufgelegt werden soll. Wurde bei jenem zuerst das Fundament eines soliden theoretischen Verständnisses der Methode (mehrere Kapitel mit einem umfangreichen Literaturanhang) und ihrer experimentellen Techniken (instrumenteller Aufbau etc.) gelegt und so der Leser in die Lage versetzt, sowohl qualitativ/quantitativen als auch strukturanalytischen Fragen nachzugehen, so ist dieses Buch inhaltlich-konzeptionell betrachtet nicht überzeugend. Die Beiträge der ausgewiesenen Spezialisten (häufig Experimentatoren), die die Chemie ihres jeweiligen Fachgebietes aus der analytischen Perspektive vorstellen, sind überwiegend ausgezeichnet illustriert. Daß diese jedoch in ein sparsam skizziertes Theoriegebäude eingegliedert sind, ist für den Leser eine besondere Verständnisschwierigkeit und erschwert eine Bewertung des erzielten qualitativen Fortschritts.

Das Buch ist in neun Kapitel und 33 Einzelbeiträge (jeweils ca. 10–18 Seiten mit Literaturanhang) gegliedert und weist ein gesondertes Autoren- und Stichwortverzeichnis auf. Angesichts der zahlreichen Abkürzungen der mittlerweile etablierten NMR-Experimente wäre ein entsprechendes Glossar sehr wünschenswert – dies fehlt bedauerlicherweise. Das Buch ist drucktechnisch sorgfältig gestaltet, und die abgebildeten Spektren sind von guter bis sehr guter Qualität.

Der Band wird eröffnet mit einem Beitrag von D. B. Chesnut und B. E. Rusilowski zur ab-initio-Berechnung von Phosphor-NMR-Verschiebungen. Das zweite Kapitel umfaßt Beiträge zur Konformationsanalyse von Phosphor-Heterocyclen. M. Mikołajczyk und P. P. Graczyk befassen sich im Detail mit 2-Chalkogenophosphoranyl-substituierten 1,3-Dithianen. R. R. Holmes et al. behandeln Phosphor(III)- und Phosphor(V)-Heterocyclen, z.B. Dibenzo[*d,f*]-1,3,2-dioxaphosphhepin als sterisch anspruchsvollen, chiralen Phosphanliganden in metallkatalysierten Reaktionen. Der Beitrag von W. G. Bentrude über die Auswertung von $J(\text{H},\text{P})$ -Kopplungskonstanten für die Konformationsanalyse von drei-, vier- und fünffach koordinierten 1,3,2-Dioxaphosphorinen beschließt das Kapitel. Wiederum mono- und polycyclische Verbindungen sind Gegenstand des darauffolgenden Kapitels, mit Ausnahme des Beitrags von R. H. Neilson (Phosphino-substituierte Allene, Acetylene und Diene). Der Auf-