

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 Diazo-ketone 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  $^{31}\text{P}$ -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 qualitativen/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 Verständnis-hürde 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 Stichwort-verzeichnis 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-

satz von J.-P. Majoral et al. eröffnet diesen Themenkreis mit einer Beschreibung der besonderen spektroskopischen Eigenschaften der 1,3-Diaza-2,4-diphosphetidine in monomerer und oligomerer Form, z.B. in den aktuell hochinteressanten Phosphor-Makrocyclen und Dendrimeren. Acyclische, aber auch cyclische  $\lambda^3,3\lambda^5$ -Phosphor-Ylide sind das Thema von E. Fluck und G. Heckmann. Die spektroskopische Aufklärung der Struktur des bicyclischen Phosphids  $\text{LiH}_5\text{P}_8$  in Lösung durch M. Baudler et al. ist ein instruktives Beispiel für die Leistungsfähigkeit des SPT-Experiments. Zwei Beiträge zur Strukturbestimmung von Cyclophosphazenen (C. W. Allen) und Phosphazenen (M. Pomerantz) unter Einbeziehung der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie schließen dieses Kapitel.

Kapitel 4 widmet sich ganz der Chemie und den spektroskopischen Eigenschaften von Verbindungen mit niederkoordiniertem Phosphor. Den Einsatz von donorstabilisierten Metaphosphaten in der Heterocyclensynthese präsentieren M. Meisel et al. Die Oligomerisationsprodukte des *tert*-Butylphosphaacetylens und ihre  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopischen Unterscheidungsmöglichkeiten beschreiben M. Regitz et al. Konfigurations- und Substituenteneffekte auf die  $^{31}\text{P}$ -NMR-Parameter von Iminophosphanen in Lösung und im Festkörper diskutieren E. Niecke und D. Gudat. Methylenphosphane und Di-phosphene werden im Beitrag von M. Yoshifuji abgehandelt. Den Abschluß dieses Kapitels bildet ein Aufsatz von R. W. Reed und G. Bertrand über die vielfältigen Einsatzmöglichkeiten des Bis(diisopropylamino)-phosphino-Substituenten zur Stabilisierung reaktiver Verbindungen. In Kapitel 5 stehen spektroskopische Untersuchungen von Übergangsmetallkomplexen mit Phosphanliganden im Mittelpunkt. Metallgesteuerte intramolekulare [4 + 2]-Cycloadditionen von Phosphenen sind das Thema von J. H. Nelson. Das dynamische Verhalten fünfgliedriger Ether-Phosphan-Liganden und ihre thermodynamischen Daten diskutieren E. Lindner et al. Metallgesteuerte Synthesen von mono- und polycyclischen Phosphanliganden und deren Charakterisierung stehen im Zentrum des Beitrags von J. F. Nixon et al. Die Strukturbestimmung von

homo- und heterobinuclearen Komplexen mit phosphorhaltigen Chelatliganden (z.B. dppm), unter spezieller Berücksichtigung der  $J(\text{P},\text{P})$ -Kopplungskonstanten, behandelt A. H. Hughes. Kapitel 6 zeigt Fortschritte in der Strukturanalyse biologisch-chemisch interessanter Phosphorverbindungen. Die stereochemische Analyse von  $[^{16}\text{O},^{17}\text{O},^{18}\text{O}]$ -isotopenmarkiertem, chiralem, anorganischem Thiophosphat und dessen Einführung als terminale Gruppe in Adenosintriphosphat wird von G. Lowe beschrieben. D. G. Goorenstein zeigt, wie durch spezifische HET-COR- und PAC-Pulssequenz-Experimente Informationen über Konformationen des Phosphordiesterrückgrates in Oligonucleotiden mittlerer Größe (12–20 Basenpaare) erhalten werden können. In die Gewinnung von Phospholipidextrakten, ihre Probenvorbereitung und ihre  $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse führt T. Glonek ein.

Der Schwerpunkt des siebten Kapitels ist die spektroskopische Aufklärung von Reaktionsmechanismen. Die thematische Eröffnung machen E. Vedejs und C. F. Marth mit einer sorgfältigen Analyse der  $\lambda^5$ -Oxaphosphetan-Intermediate der präparativ bedeutenden Wittig-Reaktion. Nicht minder interessant liest sich der Beitrag von P. M. Cullis über den stereochemischen Verlauf der Übertragung von sauerstoffisotopenmarkierten Phosphoryl- und Thiophosphorylgruppen durch ADP. Über reversible Koordinationsisomeren vom Typ der Proto-, Halo- und Phosphotropie in anorganischen Verbindungen referieren L. N. Markovsky et al. Kapitel 8 führt in weiterentwickelte und neue analytische Anwendungsbereiche der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie ein. Den Auftakt und die Einführung in zweidimensionale Methoden mit P-P- und P-H-Korrelationsexperimenten übernimmt M. Murray. Hierauf folgt ein gut strukturierter Beitrag von J. K. Gard über Fortschritte der Automatisierung des Meßvorgangs (Einsatz von Probenwechselrobotern etc.) sowie die Auswertung von Meßergebnissen am Beispiel der industriell interessanten Oligophosphate. Ebenfalls von industrialem Interesse dürfte der Aufsatz von J. G. Verkade zur Analyse von Kohlebestandteilen (Alkohole, Amine, Säuren) durch vorgeschalte-

te Derivatisierung mit einfachen Phosphorreagentien sein. Die spektroskopische Charakterisierung von Stammverbindungen unterschiedlicher Phosphorsäurederivate unternimmt M. J. Gallagher. Hieran schließt sich die sehr informative Beschreibung von  $^{31}\text{P}$ -NMR-kontrollierten Titrationen durch G. Hägele. Das letzte Kapitel befaßt sich mit der Festkörper- $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie, die durch die Etablierung des CP/MAS-Experiments von Schaefer und Stejskal in den letzten zehn Jahren eine besonders starke Entwicklung erfahren hat. Eine sehr kurze Einführung in dieses Gebiet geben M. J. Potrzebowksi und J. Michalski. Am Beispiel eines Bis(phosphoryl)disulfides werden die aus CP/MAS-Experimenten erhaltenen Informationen mit denen aus Kristallstrukturanalysen korreliert (z.B.  $\Delta\delta$  mit dem S-P-S-Winkel) oder gegenübergestellt. Abfangreaktionen elektrophiler Verbindungen mit niederkoordiniertem Phosphor an Kieselgeloberflächen und nachfolgende CP/MAS- $^{31}\text{P}$ -NMR-spektroskopische Analyse beschreibt L. D. Quin. Eine Einführung in die MAS-frequenzabhängige NMR-Spektroskopie gibt R. E. Wasylissen am Beispiel von  $\text{Cd}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)_2$ , die zugleich den Abschluß dieses letzten Kapitels des Buches darstellt.

Insgesamt weist dieses Buch neben den bereits eingangs erwähnten die gleichen Nachteile auf wie entsprechend zusammengefaßte Konferenzberichte: Heterogenität der Kapitel und relativ hoher Preis infolge geringer Auflage. Dennoch ist es keineswegs überflüssig, da hier erstmalig die vielfältigen analytischen Anwendungsmöglichkeiten der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektroskopie aufgezeigt werden, deren breites Spektrum an potentiellen Studienobjekten von hochreaktiven Intermediaten über Nucleinsäuren und Cyclotriphosphazenen bis hin zu derivatisierten Kohlebestandteilen reicht. Insofern kann dieses Buch auch, aber nicht nur, den einschlägig Interessierten empfohlen werden.

Rainer Streubel

Institut für Anorganische  
und Analytische Chemie  
der Technischen Universität  
Braunschweig