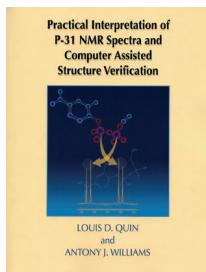


### **Practical Interpretation of P-31 NMR Spectra and Computer Assisted Structure Verification**



Von Louis D. Quin und Antony J. Williams. Advanced Chemistry Development, Toronto 2004. 130 S., Broschur, 99.00 \$.— ISBN 0-9735913-0-7

Der Titel des vorliegenden Heftes kann bei interessierten Lesern falsche Erwartungen wecken, sobald man jedoch darin blättert, wird anhand der Formelbilder klar, dass es ausschließlich um organische Phosphorverbindungen geht, während anorganische Verbindungen weitgehend außen vor bleiben. Das darin vorgestellte Konzept umfasst einen empirischen Ansatz zur Vorhersage chemischer Verschiebungen mithilfe einer speziellen Datenbank. Diese erfasst nur einen Teil des weiten Bereichs von  $\delta(P)$ -Werten, beginnend bei der äußerst stark entschirmten Phosphiniden-Brücke in  $[t\text{BuP}(\text{Cr}(\text{CO})_5)_2]$  mit +1362 ppm bis hin zum stark abgeschirmten  $\text{P}_4$ -Molekül mit -461 ppm. So bleibt die Vielzahl der Koordinationsverbindungen von Übergangsmetallen mit  $\text{PR}_3$ -Liganden ausgeschlossen, deren Spektreninterpretation ein häufiges Problem in der Praxis ist. Ebenfalls ausgespart werden die theoretischen Ansätze mit ihren Unsicherheiten bei der exakten Berechnung chemischer Verschiebungen. Viele praktische Beispiele für die Abhängigkeit der  $\delta(P)$ -Werte von der Molekülkonformation sind beschrieben, und extrem starke Temperaturabhängigkeiten sind z.B.

von Tautomerengleichgewichten bekannt, weshalb dieses Gebiet lange als schwierig galt. Dennoch gewährleistet heute eine Basis von mehr als 23000 Substrukturen und 31100  $\delta$ -Werten phosphororganischer Moleküle in der derzeit größten Datenbank (ACD/PNMR, Version 9) eine hohe Erfolgsquote der Vorhersage. Mit dieser Datenbank sind Literaturdaten aus vielen Jahrzehnten erstmals in einem elektronischen Format verfügbar, zudem besitzt das System die Qualität eines Nachschlagewerks, was zu begrüßen ist, da  $^{31}\text{P}$ -Daten zuletzt im Jahre 1969 komplett erfasst wurden.

Doch zurück zum Buch: Nach einer Einführung in die Problematik der  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung präsentiert Quin, der bereits eine Reihe einschlägiger Monographien verfasst hat, in den Kapiteln 2–15 eine Übersicht über die in der Datenbank erfassten Typen von Organophosphorverbindungen mit 421 Formelbildern und ihren vorhergesagten  $\delta$ -Werten. Der Text ist gut geschrieben, bereitet aufgrund der Druckqualität aber nur mäßiges Lesevergnügen. Viele der Formeln wären im halben Format auch noch deutlich lesbar, manche Resonanzformeln lassen Probleme beim Unterbringen der formalen Ladungen erkennen (S. 12), und die Formelzeilen in den Tabellen 5 und 6 (S. 75) haben verschiedene Schrifttypen. Sachliche Fehler sind hingegen selten.

In Kapitel 16 zeigt Williams auf, wie das Datenbankinventar erstellt wurde, welche Verbindungen zu Datenbanken der Kerne  $^1\text{H}$  und  $^{13}\text{C}$  bestehen und wie man eine gezielte Suche anstellt. Zur Illustration der wichtigsten Schritte finden sich Screenshots der Bildschirmansicht, und zwar jedesmal mit Randleisten, was die Lesbarkeit zum Teil erheblich beeinträchtigt. Was der Titel verspricht, gelingt am Rechner tatsächlich in Sekunden. Hierzu genügt es, die interessierende Molekülstruktur in einen „structure editor“ zu kopieren, und alsbald findet man im Fenster „XNMR Results“ die  $^{31}\text{P}$ -Verschiebung(en) einschließlich einer Fehlerabschätzung und der Kopplungskonstanten zu benachbarten Kernen.

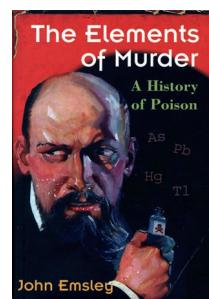
Für die Suche nach Molekülstrukturen gibt es unterschiedliche Zugänge mittels der Eingabe von NMR-Daten, Bruttoformel, Molekülmasse und/oder

Vorschlägen von Substrukturen. Als Ergebnis erhält man das Strukturbild, Literaturstellen und die verfügbaren  $\delta$ - und  $J$ -Werte. Von hohem praktischem Wert ist die mögliche Suche nach mehreren Kernen durch gleichzeitigen Zugriff auf  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -Datenbanken. So bietet sich unter anderem die Möglichkeit, die Struktur einer phosphororganischen Verbindung vorzuschlagen und das berechnete  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum abzurufen, sofern man die entsprechende Software bei ACD gekauft hat.

Diese neue elektronische Hilfe kann dem Industriechemiker in einer phosphororganischen Abteilung die Zeit zur Charakterisierung von Produkten und die Literatursuche erheblich verkürzen. Viel größer noch könnte der Nutzen sein, wenn die Software auch als Arbeitsmittel im Universitätsstudium, etwa in einem NMR-Kurs für Fortgeschrittene, zugänglich wäre.

Hans-Friedrich Klein  
Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie  
Technische Universität Darmstadt

### **The Elements of Murder**



A History of Poison. Von John Emsley. Oxford University Press, Oxford 2005. 448 S., geb., 18.99 £.—ISBN 0-19-280599-1

Schon der Finsterling auf dem Schutzumschlag lässt keine Zweifel am Thema des vorliegenden Buches aufkommen: mörderische Elemente. Ganz so reißerisch wie nach dem Klappentext zu urteilen ist der Stil des Buches aber glücklicherweise nicht; im Gegenteil – John Emsley tischt auf 400 Seiten einen ausgewogenen Giftcocktail auf, in dem sich Geschichte, Medizinisch-Patholo-

gisches und eine Prise Chemie vermischen.

Jede Zutat – Hg, As, Sb, Pb und Tl – wird mit einem eigenen Kapitel bedacht, der Aufbau ist stets der gleiche: Zuerst wird der Leser mit dem chemischen Element und seinen Verbindungen vertraut gemacht, wobei ein historischer Überblick zum Vorkommen in der Umwelt (natürlich oder anthropogen), zur Gewinnung und Verwendung hilft. Hierbei werden frühere Anwendungen in der Therapie vorrangig berücksichtigt, denn bekanntlich macht die Dosis das Gift. Wunderlich, was da so alles verabfolgt wurde: Abführendes Quecksilber, Arsen für rote Bäckchen, Antimon-Schwitzkuren und der Bleizucker, nach dem schon die alten Römer ganz verrückt waren, genießen ähnlich viel Aufmerksamkeit wie Ehrlichs Salvarsan. Um diesen Abschnitten die nötige Patina zu geben, lässt Emsley die früher üblichen Bezeichnungen für wichtige Mineralien und synthetische Substanzen einfließen.

Weiter geht es mit den physiologischen Effekten der Verbindungen – und somit ihren Giftwirkungen. Illustriert werden diese am Beispiel von Berufskrankheiten – von Minenarbeitern über experimentierfreudige Chemiepioniere bis hin zu Hutmachern – sowie zufälli-

gen oder fahrlässigen Vergiftungen als Folge geologischer Gegebenheiten (Arsen im Grundwasser in Bangladesch), falscher Entsorgung von Schwermetallen (Quecksilber in Minamata), der Freisetzung flüchtiger oder löslicher Verbindungen (Arsen in Tapeten) oder auch durch simple Verwechslung von Zutaten bei der Speisen- oder Getränkebereitung. Diese Faktenteile sind streckenweise sehr sachlich gehalten, und ab und an wäre es mit einem ppb-Wert weniger auch getan gewesen.

Nach diesem eher nüchternen Beginn kommt Emsley dann zu den im Titel angekündigten Giftmorden. Pro Gift werden zunächst mehrere Mordfälle kurz angesprochen, anschließend wird ein besonders eindrucksvoller Fall näher beleuchtet. Die meisten Fälle stammen aus dem Viktorianischen England des 19. Jahrhunderts, da diese einerseits schon vergleichbar gut dokumentiert sind, andererseits aber zeigen, wie schwer es vor der Entwicklung präziser Analysemethoden war, einen Giftmord nachzuweisen. Im 20. Jahrhundert kam das Morden mit Schwermetallverbindungen dann schnell außer Mode – einige Ausnahmen bestätigen auch diese Regel.

Emsley führt an den jeweiligen Kriminalfall heran, indem er zunächst

Mörder und Motiv und dann die Opfer, das Gift und seine Darreichungsform vorstellt, bevor er – oft tagebuchartig – die Symptome der schleichen, chronischen Vergiftung durch wiederholte Aufnahme kleiner Giftmengen dokumentiert, ebenso wie die Hilflosigkeit der Ärzte, die bis zuletzt nicht ahnten, dass der Vergifte allzu oft das Vertrauen seines Opfers genoss. Dabei wird eine bemerkenswerte Liebe zum Detail entwickelt: Emsley beschränkt sich nicht auf die Mordtat, sondern zeichnet aus dem, was seine Recherche sonst noch zutage gefördert hat, ein lebendiges Sittengemälde der Zeit.

Das Buch ist vorrangig als Unterhaltungslektüre für Chemiker und Forensik-Fans geschrieben, und tiefgründige toxikologische, physiologische oder chemische Erörterungen bleiben weitgehend außen vor. So manche Anekdote hat bei mir ein Deja-vu-Erlebnis ausgelöst, aber vieles war rundweg neu, etwa die „steirische Verteidigung“ oder die „ewige Pille“. Unterhaltsam ist der Schmöker allemal, sofern man den Magen dafür hat.

Volker Jacob  
Neckargemünd

DOI: 10.1002/ange.200585343