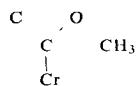


I. Der Phenylring steht ungefähr senkrecht auf der Ebene, die durch die Gruppe



gebildet wird.

Sein π -Elektronensystem tritt daher wahrscheinlich nicht in Wechselwirkung mit dem leeren p-Orbital am Carben-Kohlenstoff. Der Abstand zwischen diesem C-Atom und dem Phenylring ($1,49 \pm 0,03$ Å) entspricht einer Bindung zwischen zwei sp²-hybridisierten Kohlenstoffatomen.

2. Die Abstände zwischen dem Carben-Kohlenstoffatom und dem Sauerstoffatom sowie zwischen O und CH₃ ($1,31 \pm 0,02$ bzw. $1,43 \pm 0,03$ Å) ähneln den Abständen, die man in den Methylestern von Carbonsäuren findet.

3. Die einzelnen Cr-CO-Abstände weichen vom Mittelwert (1,88 Å) nicht mehr als um den Standardfehler ($\pm 0,03$ Å) ab.

4. Der Abstand zwischen dem Metall und dem Carben-Kohlenstoffatom ($2,05 \pm 0,03$ Å) ist deutlich länger als die Cr-CO-Abstände.

5. Die Normale auf der „Carben-Ebene“, d. h. die Richtung des leeren p-Orbitals, läuft mit keiner der Hauptachsen des Cr-Octaeders parallel, sondern bildet mit den x- und y-Achsen (das Carben-C-Atom liegt auf der z-Achse) einen Winkel von ungefähr 45°. Diese Anordnung könnte sterische Gründe haben.

Eingegangen am 22. Oktober 1965 [Z 93]

[1] Vorgetragen beim Second International Symposium on Organometallic Chemistry, Madison, Wisconsin (USA), am 1. September 1965.

[2] E. O. Fischer u. A. Maasböhl, Angew. Chem. 76, 645 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 580 (1964).

[3] Wir danken Prof. Fischer und Dr. Maasböhl für die Synthese dieses Komplexes.

LITERATUR

Organikum. Organisch-Chemisches Grundpraktikum. Herausgeg. v. einem Autorenkollektiv d. Technischen Universität Dresden. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1964. 3. überarb. Aufl., XVII, 596 S., Anhang, 106 Abb., Kld. DM 36.-.

Die heute so viel diskutierte Reform des Chemiestudiums läßt sich ganz offensichtlich nicht ohne gründliche Neuordnung unserer chemischen Praktika sinnvoll realisieren. Ein neues Buch für das organisch-chemische Praktikum, das abseits ausgefahrener Geleise neue Wege geht, stößt daher gerade jetzt auf besonderes Interesse. Das „Organikum“, das 1962 zuerst erschienen ist und heute schon in vierter Auflage vorliegt, kam daher gerade im richtigen Augenblick, und es hat verdientermaßen einen ungewöhnlichen Erfolg, zu dem man den Autoren — einer Gruppe jüngerer Dozenten und Assistenten der Technischen Universität Dresden — gratulieren kann.

Das Buch beginnt mit einer Einführung in die Laboratoriumstechnik (ca. 100 S.), die — soweit sie die klassischen Laboratoriumsmethoden betrifft — gut und vollständig ist. Neuere Entwicklungen wie etwa die Dünnenschichtchromatographie könnten besser berücksichtigt werden. Im Abschnitt über die Bestimmung physikalischer Eigenschaften organischer Verbindungen vermißt man eine Erwähnung der Protonenresonanz und der Massenspektrometrie; beide Methoden spielen in der täglichen Praxis des Organikers heute schon eine ähnlich wichtige Rolle wie die Elektronen- und Infrarotspektroskopie, über die ausführlich berichtet wird.

Das eigentlich Interessante an dem vorliegenden Buch ist der präparative Teil (ca. 400 S.), in dem konsequenter als in irgendeinem anderen Praktikumsbuch versucht wird, die Vermittlung präparativer Fertigkeiten mit dem Erlernen der mechanistischen Grundlagen der behandelten Reaktionen zu synchronisieren. Dieses Programm führt folgerichtig dazu, bei der Stoffeinteilung nicht von Verbindungsgruppen, sondern von Reaktionstypen auszugehen. Der didaktische Vorteil liegt auf der Hand, wenn auch nicht übersehen werden darf, daß sich nicht alle praktisch wichtigen Reaktionen gleich gut in das „Prokrustesbett“ eines Systems der Reaktionsmechanismen hineinzwängen lassen. Damit könnten in dem vorliegenden Praktikumsbuch einige Akzentuierungen bei der Behandlung einzelner Reaktionstypen zusammenhängen, die allein unter den Gesichtspunkten der präparativen Bedeutung und des didaktischen Nutzens nicht so ohne weiteres verständlich sind.

Die Isolierung und Reindarstellung von Naturstoffen ist im „Organikum“ vollständig ausgeklammert; man bedauert dies, weil dadurch auch die praktische Anwendung der

methodisch so wichtigen Extraktions- und Verteilungsverfahren nicht berücksichtigt wird. Generell könnten auch die präparativen Methoden etwas stärker auf die Naturstoff-Chemie bezogen sein; beispielsweise ist das über Peptidsynthesen Mitgeteilte (S. 378) recht unbefriedigend. Auf dem Wunschzettel für die Neuauflage stehen weiter: eine bessere Berücksichtigung der metallorganischen Reaktionen und die Aufnahme der wichtigsten neueren Reaktionstypen wie z. B. der Hydroborierung, der Wittig-Reaktion und der Reduktionen mit Diimin, die in der vorliegenden Auflage noch gar nicht erwähnt werden. An der Behandlung der Reaktionsmechanismen wäre im Detail wohl einiges zu kritisieren, aber dies ist belanglos im Vergleich zu der Tatsache, daß der Versuch einer weitgehenden Verzahnung theoretischer Kenntnisse mit praktischer „Kochkunst“ in diesem Praktikumsbuch so erfreulich gut gelungen ist.

Ein weiterer interessanter und bemerkenswerter Versuch des „Organikums“ ist der Verzicht auf detaillierte „Kochrezepte“ für die Darstellung einzelner Verbindungen. Stattdessen findet man allgemeine Arbeitsvorschriften für bestimmte Umsetzungen, die nur durch knappe Hinweise auf Besonderheiten bei der Darstellung spezieller Verbindungen ergänzt werden. Damit soll erreicht werden, daß der Student seine Präparate nicht so gedankenlos „herunterkochen“ kann, wie dies bei einer sehr ausführlichen Vorschrift häufig geschieht. Außerdem wird die Zahl der nach dem „Organikum“ darstellbaren Präparate dadurch wesentlich — auf etwa 1000 Verbindungen — erhöht. Da sich diese allgemeinen, standardisierten Arbeitsvorschriften recht gut auf entsprechende Reaktionen nicht aufgeföhrter oder neuer Verbindungen anwenden lassen, erhält das „Organikum“ auch für Doktoranden und fortgeschrittene Chemiker als kleines methodisches Hilfsbuch zusätzlichen Wert.

Für das organische Grundpraktikum selbst hat die fast ausschließliche Benutzung allgemeiner Arbeitsvorschriften dagegen zweifellos auch ihre Nachteile. Nach unseren Erfahrungen in Heidelberg haben die Praktikanten gerade am Beginn des Praktikums mit den verallgemeinerten und dadurch zwangsläufig ungenauer Vorschriften doch häufig ziemliche Schwierigkeiten, zumal das „Organikum“ den präparativen Teil aus unerfindlichen Gründen gerade mit den methodisch nicht so ganz einfachen Radikalreaktionen beginnt. Weiter schließt der Verzicht auf spezielle Vorschriften aus, daß für den Einzelfall auf besondere während der Reaktion beobachtbare Phänomene — intermediaire Farberscheinungen, Bildung von Niederschlägen usw. — hingewiesen werden kann, aus deren Beobachtung und Deutung der Student sehr viel lernen kann. Auch das völlige Fehlen kleiner „Handversuche“ mit den dargestellten Verbindungen trägt nicht gerade

dazu bei, das Beobachtungsvermögen zu fördern und die Freude am Experiment zu erhöhen. Gerade dies – und nicht das „Produzieren“ von Chemikalien – ist aber vor allem der Sinn des organischen Praktikums. Vielleicht ließe sich bei einer Neuauflage ein Kompromiß finden, der diesen Gesichtspunkt stärker berücksichtigt.

Das letzte Kapitel über die Identifizierung organischer Substanzen ist zweifellos der schwächste Teil des Buches. Es ist enttäuschend, daß in diesem sonst so fortschrittlichen Buch nicht auch für die organische Analyse neue Wege beschritten werden, indem zur Ergänzung der klassischen Methoden moderne Trennverfahren und physikalisch-chemische Analysenmethoden herangezogen werden.

Die Ausstattung des Buches ist gut; das Papier ist seit der ersten Auflage wesentlich besser geworden. Der Formelsatz ist mit wenigen Ausnahmen klar und fehlerfrei. Leider ist man auch bei den Neuauflagen nicht davon abgegangen, das Register in einem besonderen Heft dem Buche beizulegen.

Auch derjenige, der – wie der Rezensent – an der Konzeption und an Details dieses Buches einiges zu kritisieren findet, wird anerkennen, daß das „Organikum“ innerhalb der deutschsprachigen Fachliteratur der organischen Chemie zu den bedeutendsten Neuerscheinungen der letzten Jahre gezählt werden muß. Dieses Buch hat einen Maßstab gesetzt, mit dem man andere Praktikumsbücher – vorhandene und künftige – messen muß und messen wird.

H. A. Staab [NB 420]

Peroxidase. The Properties and Uses of a Versatile Enzyme and of some Related Catalysts. Von B. C. Saunders, A. G. Holmes-Siedle und B. P. Stark. Butterworths, London 1964. 1. Aufl., X, 271 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. £ 3.0.0.

Wenn Lord Todd im Vorwort bemerkt, daß Monographien dieser Art für den fortgeschrittenen Studenten und den Wissenschaftler sehr wertvoll und anregend sind, so kann man ihm nur beipflichten. Die Autoren, welche aus Todds Arbeitskreis hervorgegangen sind, haben es nämlich verstanden, knapp und konzis den heutigen Stand der Kenntnisse über Peroxydase und die Häminenzyme im allgemeinen darzustellen. In 14 Abschnitten werden die verschiedenen Aspekte wie Vorkommen, Reinigung, Eigenschaften, Nachweis und Bestimmung sowie vor allem das Verhalten bei der kinetischen Spektroskopie und EPR-Messung behandelt. Besonders wertvoll dürfte für den Nicht-Spezialisten der Abschnitt sein, in dem die modernen Anschauungen über die Elektronenkonfiguration des Eisens und die Struktur der Koordinationsverbindungen zur Deutung der optischen und katalytischen oder enzymatischen Eigenschaften herangezogen werden. Diese vorzügliche Darstellung läßt deutlich erkennen, daß die moderne Enzymologie eine durchaus „exakte“ Wissenschaft geworden ist.

Das Hauptgewicht des Buches ruht auf der Chemie der Peroxydasen, weshalb es verständlich ist, daß die biologischen Aspekte zu kurz kommen. So müssen sich die heute so wichtig gewordenen Anwendungsmöglichkeiten der Peroxydase (z. B. zum spezifischen Glucosenachweis zusammen mit Notatin) mit kurzen Hinweisen begnügen. Der Katalase als Spezialfall wird zwar ein besonderer Abschnitt gewidmet; die Frage nach der biologischen Funktion dieses Enzyms wird aber nur oberflächlich gestreift.

Diese Feststellungen tun indessen der Tatsache keinen Abbruch, daß mit diesem Werk eine äußerst willkommene In-

formationsquelle geschaffen worden ist. Dies gilt nicht zuletzt für die Zusammenstellungen über die bisher bekannten Oxydationsprodukte, die bei der Einwirkung von Peroxydase auf verschiedene Substrate entstehen, und die Spektren aller Häminverbindungen einschließlich Daten über optische und magnetische Eigenschaften.

H. Aebi [NB 387]

Chelating Agents and Metal Chelates. Herausgeg. von F. P. Dwyer und D. P. Mellor. Academic Press, New York-London 1964. 1. Aufl., XV, 530 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. £ 17.—.

Das vorliegende Buch enthält zehn von verschiedenen Autoren geschriebene Kapitel über Metallchelate. Trotzdem entsprechen Aufbau und Anordnung der Kapitel derjenigen eines Lehrbuches, indem zuerst die Bindungsverhältnisse, die Typen von Metallchelaten, die Stereochemie und anschließend einige speziellere Fragen wie Redoxpotentiale, Komplexe mit Äthylendiamintetraessigsäure und verwandten Substanzen sowie natürlich vorkommende Metallchelate behandelt werden. Überschneidungen sind weitgehend vermieden worden. Allerdings würde man sich eine einheitliche Symbolisierung der Metall-Ligand-Bindung wünschen. So finden sich z. B. verschiedene Schreibweisen für Acetylacetone (vgl. Seite 34 und 100).

D. P. Craig und R. S. Nyholm haben eine sehr originelle Darstellung über die Natur der Metall-Ligand-Bindung beigebracht. Der Wunsch der Autoren, in diesem Rahmen die Ligandenfeld-Theorie nicht zu behandeln, muß akzeptiert werden. Allerdings hätte man den Hinweis auf diese Theorie wenigstens mit Literaturzitaten verbinden können. Gut gelungen sind die Abschnitte über zwei- und mehrzählige Liganden (H. A. Goodwin; C. M. Harris und S. E. Livingstone) und die optischen Phänomene bei Metallchelaten (A. M. Sargeon). Beim speziellen Teil ist die Auswahl der Themen typisch für die Arbeitsgebiete der Herausgeber. Eine zusammenfassende Darstellung über „Metallchelate in biologischen Systemen“ (F. P. Dwyer) und über „Metallaktivierung von Enzymen und katalytische Wirkung von Metallkomplexen“ (A. Shulman und F. P. Dwyer) ist ohne Zweifel eine dankbare und aktuelle Aufgabe. Leider sind beide Kapitel sehr fragmentarisch und offenbar zu sehr auf die Interessen der Autoren abgestellt, so daß ein Anspruch auf allgemeineres Interesse nicht mehr erhoben werden kann.

Fast ausschließlich werden experimentell sehr schwer zugängliche Probleme behandelt wie Metallionenaktivierung proteolytischer Enzyme, toxische Wirkung von Metallionen oder gar die Wirkung von Metallionen auf Mikroorganismen. An Stelle dieser vagen Vorstellungen wäre eine Behandlung der Chemie der bekannten, natürlich vorkommenden Metallchelate und davon ausgehend eine Diskussion der biochemischen Wirkungsmechanismen besser gewesen. Daß kupferhaltige oder molybdähnliche Enzyme beispielsweise nicht erwähnt werden und auch die Eisenkomplexe ohne Porphyrine ebenso wie das Vitamin B₁₂-Coenzym fehlen, zeigt deutlich die unglückliche Auswahl. Über Porphyrinkomplexe ist ein Abschnitt angefügt (J. E. Falk und J. N. Phillips), der in seinem Aufbau ansprechend ist.

Da gerade die biochemischen Aspekte der Metallchelate ungenügend dargestellt sind, kann das Buch Biochemikern, Mikrobiologen, Enzymologen oder Medizinern nicht empfohlen werden.

E. Bayer [NB 368]

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: 69 Heidelberg, Ziegelhäuser Landstr. 35; Ruf 24975; Fernschreiber 46 18 55 kemia d.

© Verlag Chemie, GmbH, 1965. Printed in Germany.

Das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung des Inhalts dieser Zeitschrift sowie seine Verwendung für fremdsprachige Ausgaben behält sich der Verlag vor. — Die Herstellung einzelner photomechanischer Vervielfältigungen zum innerbetrieblichen oder beruflichen Gebrauch ist nur nach Maßgabe des zwischen dem Börsenverein des Deutschen Buchhandels und dem Bundesverband der Deutschen Industrie abgeschlossenen Rahmenabkommens 1958 und des Zusatzabkommens 1960 erlaubt. Nähere Auskunft hierüber wird auf Wunsch vom Verlag erteilt.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. W. Jung und Dipl.-Chem. Gerlinde Kruse, Heidelberg. — Verantwortlich für den Anzeigenteil: W. Thiel. — Verlag Chemie, GmbH. (Geschäftsführer Eduard Kreuzhage), 694 Weinheim/Bergstr., Pappelallee 3 · Fernsprecher Sammelnummer 3635 · Fernschreiber 46 55 16 vchwhd; Telegramm-Adresse: Chemieverlag Weinheimbergstr. — Druck: Druckerei Winter, Heidelberg.