

Die Reaktivierung von Apoferredoxin gelang *R. Malkin* und *J. C. Rabinowitz*. In kristallisiertem Ferredoxin aus *Clostridium pasteurianum* wurden die freien Thiolgruppen mit Mersalyl^{1*]} blockiert und damit geschützt, wobei die braune Farbe verschwindet. Das Eisen wurde darauf mit dem schwachen Kationenaustauscher Chelex 100 abgetrennt. Die Regenerierung gelang mit Eisen(II)-Salzen und 2-Mercaptoäthanol. Wurde das Apoferredoxin noch zusätzlich zur Entfernung von Sulfidionen über Sephadex G 25 filtriert, so war die Renaturierung nur in Gegenwart von Na₂S möglich. / *Biochem. biophysic. Res. Commun.* 23, 822 (1966) / -Hö.

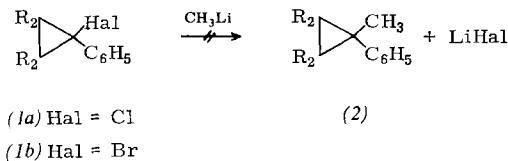
[Rd 582]

Die Stereoselektivität der Addition von Olefinen an Phenylhalogen-carbenoide ($C_6H_5-CHal_2M$) untersuchten *G. L. Closs* und *J. J. Coyle* sowie *R. A. Moss* und *R. Gerstl*. Sie setzten Benzylidenchlorid oder -bromid mit starken Basen wie K-tert.-Butylat (bei 25 bis 70 °C) oder Methylolithium (bei -40 °C) in Gegenwart von Olefinen um, die weder ein Symmetriezentrum noch eine zur π -Elektronenwolke parallele Spiegelebene hatten. Es entstehen Cyclopropane, in denen das Halogenatom bevorzugt auf der Seite der meisten Methylgruppen steht („anti-Form“ vom Phenyl aus betrachtet; Phenyl- und (in höherem Maße) Halogenreste am Carbenoidkohlenstoff wirken für sich allein *syn*-dirigierend). Das *anti/syn*-Verhältnis hängt nicht von der verwendeten Base ab. Zur Erklärung wird eine Wechselwirkung zwischen den Alkylgruppen des Olefins und den Substituenten am

[*] Mersalyl:
 σ -HO₂C-CH₂O-C₆H₄-CO-NH-CH₂-CH(OCH₃)-CH₂-HgOH

Olefin	Verhältnis <i>anti/syn</i> (1a)	Verhältnis <i>anti/syn</i> (1b)
2-Methyl-2-butene	1,5	1,28
cis-2-Buten	3,0	1,35
Cyclohexen	2,0	0,33
1-Buten	1,7	

Carbenoid-Kohlenstoff vor der Bildung des Dreirings angenommen. Verwendet man Methylolithium im Überschuss, so bilden sich neben (1a) auch Dreiringverbindungen (2), ferner Styrol und Cumol. Das Verhältnis dieser Produkte hängt



davon ab, ob das Methylolithium aus CH_3Cl , CH_3Br oder CH_3J dargestellt wurde: die Anwesenheit von J^- führt zu größeren Ausbeuten an (2). Eine Reaktion von (1a) mit CH_3Li zu (2) konnte ausgeschlossen werden. Diese Befunde lassen sich ohne die Annahme einer Carben-Zwischenstufe erklären. (Bis jetzt kennt man allerdings nur stabile Carbenoide mit Li und nicht mit K.) Eine Stereospezifität wird nicht beobachtet, wenn man Cyclopropan-Derivate wie (2) aus Diazoverbindungen erzeugt. / *J. org. Chemistry* 31, 2759 (1966); *Tetrahedron* 22, 2637 (1966) / -Bu. [Rd 619]

LITERATUR

Théories moléculaires de la résonance magnétique nucléaire.

Applications à la chimie structurale. Von *G. Mavel*. Dunod, Paris 1966. 1. Aufl., X, 325 S., 64 Abb., 47 Täb., geh. F. 78.-.

In nur wenigen Jahren hat die hochauflösende magnetische Kernresonanz einen wichtigen Platz neben anderen spektroskopischen Methoden in der Chemie einnehmen können. *G. Mavel* gibt im vorliegenden Buch einen Überblick über diejenigen Arbeiten der letzten Jahre – genauer gesagt seit dem 1959 erschienenem Buch von *Pople, Schneider und Bernstein* – die sich mit den theoretischen Aspekten der magnetischen Kernresonanz speziell im Hinblick auf die elektronische Struktur organischer Moleküle befassen. Offensichtliches Ziel des Autors war es, für den Chemiker, der die Kernresonanz als ein Hilfsmittel benutzt, eine Brücke zwischen Theorie und Experiment auf diesem sich immer rascher entwickelndem Gebiet zu schlagen.

Die beiden einleitenden Kapitel (20 S.) über die Deutung der magnetischen Kernresonanz auf Grund der Blochschen Gleichungen und über die Einführung der Parameter der chemischen Verschiebung und Kernspinkopplung sind entsprechend knapp gehalten. Im Abschnitt über die chemische Verschiebung (60 S.) werden zuerst die Grundlagen nach der Störungstheorie und der Variationsmethode eingehend dargestellt und dann die semiempirischen Theorien, nach denen bislang die empirischen Daten interpretiert wurden, behandelt. Ähnlich angelegt ist das Kapitel (34 S.) über die indirekte Spinkopplung. Leider wird hier jedoch die neuere Entwicklung der Theorie nach der Methode der Molekülbahnen (*Pople, Santry, Bothner-By*) nur flüchtig erwähnt. Die Analyse der Kernresonanzspektren (72 S.) wird für die einfacheren Fälle explizit durchgeführt. Für einige kompliziertere Fälle sind Tabellen angegeben, und auch die Momentenmethode und iterative Verfahren werden erwähnt. In diesem Kapitel findet sich auch eine, allerdings leider nur sehr kurze Behandlung der Spektren von orientierten Molekülen, die in letzter Zeit große Beachtung fanden. Abgeschlossen wird das Buch mit Kapiteln über Mehrquantenübergänge (10 S.), über die theoretischen Aspekte der Doppelresonanz (34 S.) und

die Veränderung der Spektren durch chemischen Austausch (8 S.).

Die Darstellung hält sich weitgehend an die Originalliteratur, wodurch die Lektüre der mathematisch anspruchsvolleren Kapitel für den Anfänger oft übermäßig erschwert wird. Im Zeichen der anschwellenden Literaturflut – mehr als 1800 Literaturstellen sind zitiert – wird jedoch der auf dem Kernresonanzgebiet Tätige dieses Buch, das den Zugang zur Originalliteratur wesentlich erleichtert, mit Nutzen zu Rate ziehen.

H. Dreeskamp [NB 524]

Mathematics for Quantum Chemistry.

Von *J. M. Anderson*. W. A. Benjamin, Inc., New York-Amsterdam 1966. 1. Aufl., X, 154 S., mehrere Abb., \$ 6.00.

Ein tieferes Verständnis der den Näherungsmethoden der Quantenchemie zugrundeliegenden Prinzipien der Quantenmechanik setzt ein Vertrautsein mit mathematischen Techniken und Begriffen voraus, das für den nicht auf theoretische Chemie spezialisierten Chemiker im allgemeinen nur schwer zu erwerben ist. *Andersons* „Mathematics for Quantum Chemistry“ ist ein gelungener Versuch, diesen Schwierigkeiten zu begegnen. Diese kurze Einführung in den mathematischen Apparat, der für eine ernsthaftere Beschäftigung mit den Anwendungen der Quantenmechanik auf Probleme der Chemie unerlässlich ist, basiert auf einem Vorlesungskurs, der als Vorstufe für eine Vorlesung über Quantenmechanik gedacht ist. Behandelt werden „orthogonale Funktionen“ einschließlich der Fourier-Reihen und der speziellen Funktionen der Physik (z.B. Kugelfunktionen), „lineare Algebra“ einschließlich linearer Operatoren und deren Matrizendarstellung, sowie in einem Kapitel „Klassische Mechanik“ die Lagrangeschen und Hamiltonschen Gleichungen und knappe Beispiele ihrer Anwendung auf Molekülschwingungen und -rotationen.

Die Darstellung ist sehr frisch und leicht verständlich und wird durch gut ausgewählte Übungsaufgaben ergänzt. Die