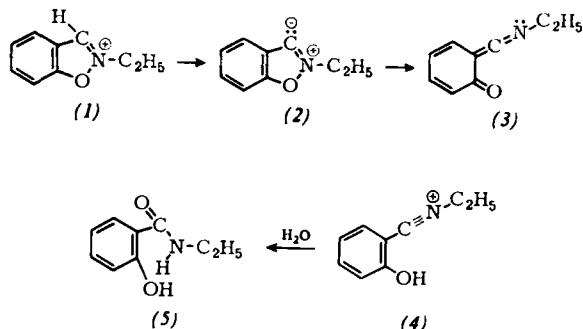


chinon reduziert; die vollständige Reduktion ist nur in 75 % gesättigter Harnstofflösung möglich. Diese Stabilität des freien Radikals in Abhängigkeit von der Tertiärstruktur und Einzelheiten des EPR-Signals deuten auf die Beteiligung einer redox-aktiven Disulfid-Gruppe hin. / J. biol. Chem. 242, 3345 (1967) / -Scha. [Rd 805]

Die Reaktion von nucleophilen Agentien mit *N*-Äthylbenzisoxazolium-Kationen (1) untersuchte D. S. Kemp. Der erste Schritt ist eine basenkatalysierte Deprotonierung zu (2), der eine sehr schnelle *trans*-Eliminierung folgt:



An (3) oder dessen konjugierte Säure (4) addiert sich schließlich die Base zu *N*-Äthylsalicylamid (5). (3) oder (4) zeigen eine hohe Selektivität gegenüber Basen. In wässriger Acetatlösung wird z.B. in hohen Ausbeuten *O*-Acetyl-*N*-äthylsalicylamid gebildet, so daß auf diese Weise *O*-Acylierungen von Salicylamiden möglich sind. / Tetrahedron 23, 2001 (1967) / -Bu. [Rd 800]

Eine neue Reaktionsweise des Nicotinamid-adenin-dinucleotids (NAD^+) fanden B. Zimmerman et al. sowie B. M. Olivera und I. R. Lehman. NAD^+ wird von einem Enzym („Sealase“) aus *Escherichia coli* benötigt, das wasserstoff-verbrückte Ringe der DNS des λ -Phagen zu kovalent gebundenen Ringen schließt. In dieser Reaktion wird der Ring zwischen einem 5'-Phosphoryl-Ende und einem 3'-Hydroxy-Ende der

DNS durch eine 3'-5'-Phosphodiester-Brücke geschlossen. Pro Bindung wird ein NAD^+ verbraucht, das in Adenosin-5'-monophosphat und Nicotinamid-mononucleotid gespalten wird. – In Abwesenheit von DNS katalysiert das Enzym einen Austausch zwischen NAD^+ und NMN, nicht aber zwischen NAD^+ und 5'-AMP. Möglich wäre daher ein Adenylat-Enzym als Zwischenprodukt (am 5'-Ende der DNS), worauf die 3'-Hydroxygruppe des gegenüberliegenden Endes nucleophil angreift. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 57, 1841, 1700 (1967) / -Scha. [Rd 806]

Die Trimethylsilyl-Gruppe eignet sich gut als Schutzgruppe für terminale Alkine bei Grignard-Synthesen. C. Eaborn, A. R. Thompson und D. R. M. Walton prüften das Phenylacetylen-System, halten diese Methode aber auch für andere Alkine geeignet. Beispielsweise läßt sich *p*-Bromphenyläthynyl-trimethylsilan leicht aus *p*-Bromphenyläthynyl-magnesiumbromid und Trimethylchlorsilan darstellen und bildet mit Magnesium in THF das Grignard-Reagens p -(CH_3)₃Si-C≡C-C₆H₄-MgBr. Carboxylierung ergibt die Säure p -(CH_3)₃Si-C≡C-C₆H₄-COOH und Behandlung mit verdünntem Alkali 4-Äthynyl-benzoësäure mit einer Gesamtausbeute von 55 %. / J. chem. Soc. (London) C 1967, 1364 / -DK. [Rd 791]

Ramanspektren der Tetrathiocyanat-Komplexe der IIB-Metalle in wässriger Lösung untersuchten K. A. Taylor, T. V. Long II und R. A. Plane. Die Verschiebungen der C-S-Schwingungsfrequenzen (700–800 cm^{-1}) in den Komplexen gegenüber dem Thiocyanat lassen erkennen, daß im Zinkkomplex das Thiocyanat über Stickstoff und im Quecksilberkomplex über Schwefel gebunden ist, daß im Cadmiumkomplex aber beide Bindungsarten vorkommen. Dies zeigt sich weiter an der Beobachtung, daß bei Cadmiumkomplexen mit weniger als vier Thiocyanat-Liganden je zwei C-S-Valenzfrequenzen auftreten; im Tetrathiocyanat-Komplex sind diese zu einer breiten Bande verschmolzen. Bei den C-N-Frequenzen (um 2100 cm^{-1}) findet man keinen Unterschied zwischen *N*- und *S*-gebundenem Thiocyanat. / J. chem. Physics 47, 139 (1967) / -Hz. [Rd 804]

LITERATUR

Einführung in die Liganden-Feldtheorie. Von H. L. Schläfer und G. Gliemann. Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt 1967. 1. Aufl., XIV, 522 S., 147 Abb., geb. DM 59.—.

Das Thema des Buches wird in zwei voneinander nahezu unabhängigen Teilen A und B aus verschiedener Sicht dargestellt.

Der erste Teil (auf den sich viele Leser beschränken werden) geht aus vom Problem „Farbe und Konstitution“ bei Komplexen. Die Unterscheidung zwischen Liganden- und Zentralatom-Banden wird empirisch eingeführt, und auch sonst werden die wichtigen Befunde der Ligandenfeldtheorie mehr an den Abbildungen von Spektren und an Diagrammen als anhand mathematischer Formeln erklärt. Der Leser erfährt, warum der Hexammin-Komplex von Cu^{2+} tiefblau ist, und erhält die Antwort auf eine Reihe anderer Fragen aus dem Bereich der Komplexchemie. Außer den Spektren werden die magnetischen Eigenschaften anschaulich erläutert, und auch zur wichtigen Frage der „kinetischen Stabilität“ von Komplexen findet man eine Diskussion. Leider fehlt die Theorie der Metallcarbonyle und der Metallaromatenkomplexe, obwohl die Grundlagen zu deren Verständnis durchaus geboten werden. Über die f-Elektronen der seltenen Erden findet man nur ein paar Zeilen in Kleindruck. Ausgeklammert sind ferner die recht interessanten d⁰-Komplexe vom Typ des MnO_4^- -Ions.

Der zweite Teil setzt zwar nur geringe quantenchemische Vorkenntnisse voraus, wendet sich aber doch wohl nur an Leser,

die Freude an mathematischem Formalismus haben, der allerdings in klarer, sorgfältiger, systematischer – und z.T. pedantisch ausführlicher – Form gebracht wird. Vor der eigentlichen Ligandenfeldtheorie werden die Theorie der freien Ionen und die Gruppentheorie eingehend erläutert. Die wichtigsten Ergebnisse sind in übersichtlichen Tabellen zusammengestellt.

Die Autoren fassen die Ligandenfeldtheorie hauptsächlich als erweiterte elektrostatische Theorie auf, die aufbaut auf einen klassischen Artikel von Bethe (1929) und den offenbar zu wenig bekannten Arbeiten von Ilse und Hartmann (1951). Die Molekülorbitaltheorie der Komplexe wird mit gutem Recht nur als eine Ergänzung und nicht als echte Alternative angesehen.

Auf neuere Ansätze in diesem zur Zeit sehr in der Entwicklung befindlichen Gebiet gehen die Autoren nicht ein; sie beschränken sich auf das, was gesichert ist, geben aber sehr nützliche Hinweise auf weiterführende Literatur.

Das Buch ist einem breiten Leserkreis sehr zu empfehlen, vor allem aber allen Komplexchemikern. In einer späteren Auflage könnte man z.B. die Teile A und B besser koordinieren und etwa in Teil B explizit angeben, wie man die in Teil A so wichtigen Tanabe-Sugano-Diagramme ableitet. Einige Schönherrschaften könnten ebenfalls beseitigt werden.

W. Kutzelnigg [NB 703]