

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der *cis*- und der *trans*-Form des Komplexes (2).

	(2a)	(2b)	Zuordnung
typische IR-Banden [cm ⁻¹] [a]	2950–2850 s 1954 sst 841 st 1973 sst τ (¹ H) [ppm] [c]	2980–2870 s 1949 sst 841 st 1941 sst 2.37–3.06 (M) 3.57 (S) 7.65 (S) 7.93 (S)	$\nu(\text{CH}_3)$ $\nu(\text{CO})$ $\gamma(\text{Mesityl-H})$ $\nu(\text{CO})$ [b] 30 Phenyl-H 2 Mesityl-H 6 Methyl-H 3 Methyl-H
δ (³¹ P) [ppm] [d]	–26.23, –21.11 [e]	–22.82 (S)	

[a] KBr-Preßling. [b] CHCl₃-Lösung. [c] 60 MHz, CDCl₃, TMS intern. [d] 24.29 MHz, C₆D₆, 85proz. H₃PO₄ extern. [e] AB-Spektrum, J(PtP)=22.0 Hz.

(2a) bzw. 1.7 D für (2b) in dem für *cis*- bzw. *trans*-konfigurierter Komplexe dieser Art erwarteten^[6] Bereich.

3. Auch die in CHCl₃ gemessenen $\nu(\text{CO})$ -Wellenzahlen (Tabelle 1) sind mit dieser Konfigurationszuordnung in Einklang, da das im Vergleich zum Neutralliganden PPh₃ zweifellos größere σ -Donor-/ π -Acceptor-Verhältnis der anionischen Mesitylgruppe die $\nu(\text{CO})$ -Werte von *trans*-OC—Ir—PPh₃ in (2a) bzw. von *trans*-OC—Ir—Mes in (2b) im beobachteten Sinne beeinflussen muß.

Durch die Isolierung des roten Mesitylkomplexes (2a) ist erstmals die – wohl sterisch bedingte – Existenz auch *cis*-konfigurierter Verbindungen vom Vaskaschen Typ zweifelsfrei nachgewiesen.

Arbeitsvorschrift:

Unter Schutzgas (N₂) werden 7.80 g (0.010 mol) (1) und 0.015 mol Mesyllithium in 1500 ml Diethylether 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration und Zugabe von 200 ml Ethanol dampft man den Ether unter Normaldruck ab. Hierbei setzt Kristallisation von rotem (2a) ein, die nach 6–8 h bei Raumtemperatur praktisch vollständig ist. Ausbeute (nach Waschen mit 3 × 20 ml Ethanol) 4.7–5.4 g (55–65%). – Aus-

der Mutterlauge kristallisieren innerhalb einer Woche bei 0 °C ca. 500 mg gelbes (2b). Spuren des *cis*-Komplexes verschwinden, wenn man unreine Kristalle in Portionen von ca. 1 g zusammen mit 50 mg PPh₃ in 50 ml Benzol 24 h röhrt. Einengen der Lösung auf 10 ml und Zugabe von 10 ml Hexan führt zur Kristallisation des reinen *trans*-Komplexes (2b). – Nach dem gleichen Verfahren kann man reines (2a) mit 85 % Ausbeute in (2b) umwandeln.

Eingegangen am 7. November 1975 [Z 352]

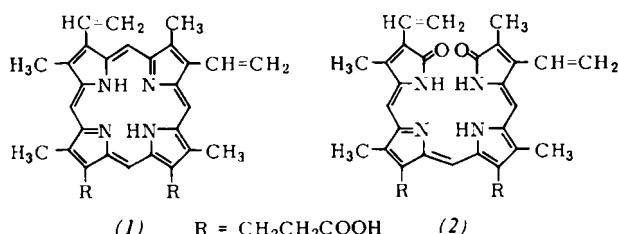
- [1] W. H. De Camp, M. L. Schneider, J. D. Scott, J. M. Stewart u. L. Vaska, 164th National Meeting Am. Chem. Soc., New York 1972, Pap. INOR 98.
- [2] R. Gopal u. A. Clearfield, Abstr. Pap. Am. Chem. Soc., Summer Meeting, E 11, 230 (1974).
- [3] G. Yagupsky u. G. Wilkinson, J. Chem. Soc. A 1969, 725.
- [4] W. Beck, K. Schorpp, C. Oetker, R. Schlodder u. H. S. Smedal, Chem. Ber. 106, 2144 (1973).
- [5] L. Dahlenburg u. R. Nast, J. Organometal. Chem. 71, C 49 (1974). Die publizierten analytischen Daten gelten, wie wir erst jetzt wissen, für das Isomerengemisch von ca. 90% (2a) und 10% (2b). Praktisch die gleichen Analysenwerte wurden auch für die reinen Komponenten bestimmt.
- [6] L. Vallarino, J. Chem. Soc. 1957, 2287.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Über Gallenfarbstoffe berichten zusammenfassend M. F. Hudson und K. M. Smith. Gallenfarbstoffe entstehen in der Natur durch oxidativen Abbau der prosthetischen Gruppen von Hä-



moproteinen. Ein Beispiel ist die Ringöffnung des Eisenkomplexes von Protoporphyrin-IX (1) zu Biliverdin-IXα (2), das in Säugetieren weiteren Umwandlungen unterliegt. Während Gallenfarbstoffe bei Säugetieren nur Abfallprodukte sind, üben sie bei niederen Tieren oft lebenswichtige Funktionen aus.

z. B. als Farbstoffe für Schutzfärbungen und als Bestandteile von Abwehrsekreten; proteingebundene Gallenfarbstoffe sind photosynthetisch aktiv. [Bile Pigments. Chem. Soc. Rev. 4, 363–399 (1975); 110 Zitate]

[Rd 820 –F]

Über die Cyanide der Metalle aus der 4.–7. Nebengruppe gibt W. P. Griffith eine Übersicht. Zwar sind Cyanokomplexe mit allen Koordinationszahlen zwischen acht und zwei bekannt; in der 4.–7. Nebengruppe sind aber nur octa-, hepta- und hexakoordinierte Komplexe gesichert. Die vielfältigen Möglichkeiten des Cyanid-Ions, Oxidationszustände zu stabilisieren, werden am Beispiel von Mo und W (V bis 0) sowie Re (VI bis I) gezeigt. Herstellungsmethoden werden skizziert, und die Bindung zwischen Metall und Cyanid wird diskutiert. Übergangsmetalle mit wenigen d-Elektronen neigen dazu, alle fünf nd-Orbitale und die (n+1)s- und (n+1)p-Orbitale zu benutzen. Der Hauptteil der Übersicht beschreibt die Chemie dieser Komplexe. [Cyanide Complexes of the Early Transition Metals (Group IVa–VIIa). Coord. Chem. Rev. 17, 177–247 (1975); 359 Zitate]

[Rd 823 –H]

Mit den Auswirkungen von Überschallflügen auf den Ozonmantel der Erde befaßt sich H. S. Johnston. Ozon in der Stratosphäre absorbiert den größten Teil der UV-Strahlung der Sonne

im mittleren Wellenbereich. Derartige Strahlung schädigt die DNA und ruft u. a. Hautkrebs und Mutationen hervor. Bei Überschallflügen werden aktive Stickstoffoxide (NO und NO₂) direkt in die Stratosphäre injiziert. Sofern sie nicht wie die natürlichen Stickstoffoxide reversibel in Salpetersäure übergehen, die nach Transport in die Troposphäre ausgewaschen wird, wandeln sie O₃ in O₂ um. – Der Ozonabbau durch die natürlichen Stickstoffoxide wird durch die photochemische Neubildung von Ozon ausgeglichen. [Ground-Level Effects of Supersonic Transports in the Stratosphere. Acc. Chem. Res. 8, 289–294 (1975); 35 Zitate]

[Rd 824 –L]

¹³C-NMR-Untersuchungen zur Bestimmung der Konformation biologischer Moleküle sind das Thema einer Zusammenfassung

von I. C. P. Smith, H. J. Jennings und R. Deslauriers. ¹³C-NMR-Spektren haben auf diesem Gebiet einige Vorteile gegenüber den ¹H-NMR-Spektren. Die größere Dispersion der ¹³C-NMR-Spektren und die Ausschaltung von ¹H-Kopplungen durch Breitbandeinstrahlung gestatten es, z. B. Polynukleotide im Detail zu untersuchen, deren ¹H-NMR-Spektren sich nicht oder nur schlecht auswerten lassen. Aus den ¹³C-³¹P-Kopplungen können Aussagen über Konformationsänderungen des Molekülgerüstes abgeleitet werden. – Ferner werden Untersuchungen an Kohlenhydraten (komplexe Glucane, Polysaccharid-Antigene) und Peptidhormonen (Threotropin-freisetzendes Hormon, Oxytocin, Vasopressin) besprochen. [Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance and the Conformations of Biological Molecules. Acc. Chem. Res. 8, 306–313 (1975); 45 Zitate]

[Rd 827 –L]

NEUE BÜCHER

Fehlerrechnung. Eine Einführung für Naturwissenschaftler.

Von J. Topping. Übersetzt von J. Schwarze und P. Erven (Taschenbuch 29). Verlag Chemie/Physik-Verlag, Weinheim 1975. 1. Aufl., VIII, 124 S., 16 Abb., 23 Tab., br. DM 16.80.

Zur Beurteilung von gemessenen Ergebnissen und von Meßverfahren ist eine statistische Behandlung der Meßwerte notwendig. Der Autor versucht in seinem Buch, hierzu die Grundlagen zu vermitteln.

In Kapitel I (Beobachtungsfehler) erläutert er grundsätzlich den Begriff des Fehlers und gibt Hinweise auf die Fehlerschätzung bei unzureichendem statistischem Material. Dieses Kapitel erscheint dem Rezessenten überflüssig, da die gegebenen Definitionen in den folgenden Kapiteln nochmals sorgfältig auf statistischer Grundlage formuliert werden.

Kapitel II (Einige Grundlagen aus der Statistik) dürfte den meisten Lesern den größten Nutzen bringen. Hier werden die in der Fehlertheorie grundlegenden Begriffe wie Streuungsmaße und Häufigkeitsverteilungen exakt definiert und an Beispielen gut erläutert, so daß man in die Lage versetzt wird, in einfachen Fällen Analysenverfahren und -ergebnisse mit statistisch gesicherten Fehlerangaben zu versehen.

Im letzten Kapitel (Fehlertheorie) werden schließlich die wichtigsten Prinzipien der Fehlertheorie behandelt (z. B. Gaußsches Fehlgesetz). Dieses Kapitel stellt wegen seiner gedrängten Darstellungsweise große Anforderungen an den Leser. Es fehlen einige wichtige Kenngrößen, die notwendig sind, um Meßresultate vollständig zu charakterisieren (wie Vertrauensbereich eines Mittelwertes oder Signifikanz eines Unterschiedes).

Das Buch gibt keinen Hinweis darauf, wie die theoretisch erarbeiteten Erkenntnisse auf Meßergebnisse anzuwenden sind. Der „Laien“-statistiker wird also kaum imstande sein, aus den gegebenen Informationen praktischen Nutzen zu ziehen.

Jürgen Teckentrup [NB 291]

Methodicum Chimicum. Gesamtherausgeber F. Korte. Band 6: C—N-Verbindungen. Herausgegeben von F. Zymalkowski. Georg Thieme Verlag, Stuttgart und Academic Press, New York-London 1974. 1. Aufl., VIII, 864 S., 104 Tab., geb. DM 390.—.

Im vorliegenden Band^(*) werden die Methoden zur Darstellung organischer Verbindungen mit Stickstoff-Funktionen beschrieben. Die Kapitel sind nach Verbindungsklassen geordnet; behandelt werden: Amine, N-funktionelle Carbonsäuren und Thiocarbonsäurerivate, aliphatische Diazoverbindungen*, organische N-Oxide, Hydrazine und Hydrazone, aroma-

tische Diazoniumsalze*, Oxime*, Nitrosoverbindungen, Azo- und Azoxyverbindungen, Nitroverbindungen, Hydroxylamine, Nitrile, quartäre Ammoniumverbindungen, Isonitrile/Cyanate/Thiocyanate, Aziridine und Azetidine sowie aromatische Hydrazoverbindungen. Die aufgeführten Kapitel sind hier nicht wie im Buch, sondern nach ihrem Umfang angeordnet, der sehr unterschiedlich ist (maximal 127 Seiten (Amine), minimal 5 Seiten). Man vermißt ein Kapitel über Imine; etwas bedauerlich ist ferner, daß die Enamine nicht gesondert, sondern zusammen mit den aliphatischen und aromatischen Aminen und dort verstreut behandelt werden.

Die Kapitel sind sehr straff nach dem Typ der Darstellungsmethoden (Substitution, Addition, Redoxreaktion, Kondensation usw.) gegliedert; der Anwendungsbereich, die Wahl der Reagentien und Reaktionsbedingungen sowie etwaige Nebenreaktionen werden detailliert besprochen. Besonders wertvoll sind die tabellarischen Zusammenstellungen, in denen teils die Verfahren verglichen, teils Beispiele für eine spezielle Methode mit Ausbeuteangaben gebracht werden. Arbeitsvorschriften werden nicht gegeben, vielmehr wird auf die Originalliteratur oder auf frühere zusammenfassende Darstellungen, z. B. den Houben-Weyl, verwiesen. Die Reaktionen der Stoffklassen werden meist nur sehr kurz, wenn überhaupt, besprochen; nur die Kapitel, die in der obigen Aufzählung durch ein Sternchen gekennzeichnet sind, enthalten eine ausführliche Schilderung der möglichen Umsetzungen.

Trotz der Vielzahl (37) der Autoren, die an diesem Band mitgearbeitet haben, ist der Text der Kapitel sehr einheitlich; Überschneidungen (Strecker-Synthese bei den Kapiteln Aminocarbonsäuren und Nitrile) kommen kaum vor. Zu erklären ist dies durch die Dominanz der Systematik, die manchmal etwas formalistisch wirkt – aus dem Vorwort: „Unvermeidbar war die Erwähnung einiger Methoden zur Herstellung organischer Stickstoff-Verbindungen durch N,N-Verknüpfung oder durch Umwandlung anderer Organo-Stickstoff-Verbindungen.“ Diese starre Formalsystematik liegt leider auch dem 56 Seiten langen Register („Sachverzeichnis“) zugrunde, dessen Anfertigung sicher sehr viel Mühe bereitet hat. Sie verhindert m.E. das rasche Auffinden von Angaben, die nicht vorn im klaren Inhaltsverzeichnis enthalten sind: Neben wenigen allgemeinen (und notwendigerweise unvollständigen) Sachverhaltsangaben wie „Analyse“ sowie Namenreaktionen enthält das Register vor allem nach Chemical-Abstracts-Art systematisch benannte Einzelverbindungen und Verbindungsgruppen („Amin/

[*] Vgl. Angew. Chem. 86, 170 (1974).