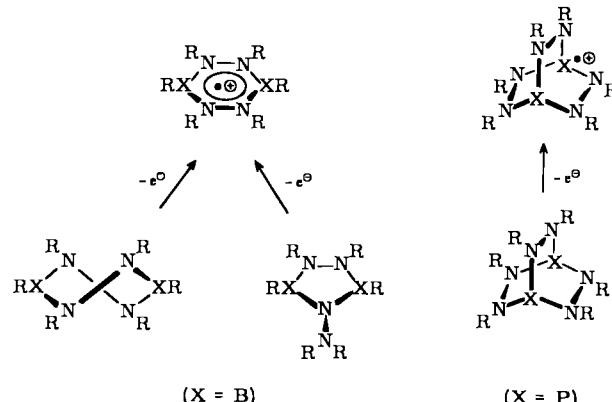
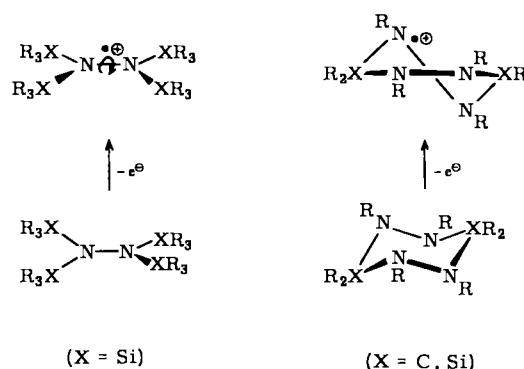


RN—NR-Brücken sind vielmehr sterische Effekte (Abb. 1 und Tabelle 1). So ist für die C- und Si-Tetraazacyclohexan-Radikalkationen eine an den R_2X -Gruppen abgewinkelte Wanne sterisch ebenso unvorteilhaft wie ein rascher Spinaustausch zwischen den verschiedenartigen RN—NR-Brücken unter Übergang von einer „Halbsessel“-Konformation in die andere. Hingegen begünstigt die trigonal-planare Anordnung der $RB(NR_2)_2$ -Hälften die Einebnung des B_2N_4 -Sechsringes.

Aus den PE- sowie den ESR-Daten (Tabelle 1) folgt, daß die untersuchten Hydrazin-Radikalkationen durch Einebnung stabilisiert werden. Für das unsubstituierte $\text{N}_2\text{H}_4^{\oplus}$ spiegelt dies eine INDO-Open-Shell-Hyperfläche^[9] wider, deren Gesamtenergie-Minimum für völlig planare Struktur berechnet wird (vgl. Abb. 2).

Vergleicht man die ESR-Daten tetrasisilylierter Hydrazin-Radikalkationen (Tabelle 1) anhand berechneter Kopplungskonstanten a_X^{INDO} , so läßt sich für das offenkettige Oxidationsprodukt in Lösung eine Struktur mit verkleinertem Diederwinkel abschätzen (Abb. 2: a_N und a_H). Die energetisch günstige völlige Einebnung wird nur durch die Raumerfüllung der $(\text{H}_3\text{C})_3\text{Si}$ -Substituenten verhindert.

Insgesamt werden während der Oxidation B-, C-, Si- und P-substituierter Hydrazine folgende Strukturänderungen beobachtet:



Die bemerkenswerte Stabilität des dunkelblauen Radikal-kations $R_6B_2N_4^{+}$ mit eingebnetem 7π -Elektronensystem wird dadurch unterstrichen, daß auch bei der Oxidation des isomeren R_2N -substituierten Fünfrings das ESR-Spektrum des Sechsring-Radikalkations (Abb. 1; A) registriert wird.

RUNDSCHAU

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

Alkensynthesen unter Verwendung β -funktionalisierter Organo-siliciumverbindungen ist ein zusammenfassender Aufsatz von T. H. Chan gewidmet. Das synthetische Potential der vor-

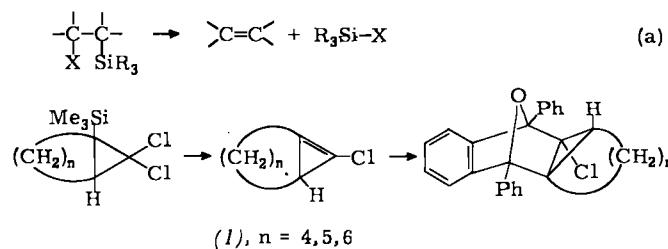
Eingegangen am 9. Februar 1978 [Z 933]

- [1] 17. Mitteilung über Radikalionen und 97. Mitteilung über Beiträge zur Chemie des Bors. – 16. bzw. 96. Mitteilung: *H. Bock, W. Kaim, N. Viberg, G. Ziegleder*, Chem. Ber., im Druck bzw. *H. Fußstetter, H. Nöth, ibid.*, im Druck.
 - [2] Teil der Dissertation *W. Kaim*, Universität Frankfurt 1977.
 - [3] Vgl. *H. Bock*, Angew. Chem. 89, 631 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 613 (1977); zit. Lit.
 - [4] a) *H. Bock, W. Kaim, J. W. Connolly*, Angew. Chem. 88, 766 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 700 (1976); b) *S. F. Nelsen, J. M. Buschek, J. Am. Chem. Soc.* 96, 2392, 6982, 6987 (1974); c) *P. Rademacher*, Tetrahedron Lett. 1974, 83; d) *J. Kröner, D. Nölle, H. Nöth, W. Winterstein*, Z. Naturforsch. B 29, 476 (1974); e) *A. H. Cowley, D. W. Goodman, N. A. Kuebler, M. Sanchez, J. G. Verkade*, Inorg. Chem. 16, 854 (1977); f) vgl. *H. Bock*, Pure Appl. Chem. 44, 343 (1975); zit. Lit.
 - [5] a) *S. F. Nelsen, G. R. Weisman, P. J. Hintz, D. Olp, M. R. Fahey*, J. Am. Chem. Soc. 96, 2916 (1974); b) *S. F. Nelsen, P. J. Hintz, J. M. Buschek, G. R. Weisman*, ibid. 97, 4933 (1975).
 - [6] a) *R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky, R. Scattergood*, Chem. Commun. 1971, 644; b) *H. Fußstetter, J. W. Huffmann, H. Nöth*, Z. Naturforsch. B 31, 289 (1976); c) *W. van Doorn, G. W. Hunt, R. W. Perry, A. W. Cordes*, Inorg. Chem. 10, 2591 (1971).
 - [7] Vgl. z. B. a) *H. Bock, G. Brähler, G. Fritz, E. Matern*, Angew. Chem. 88, 765 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 669 (1976); b) *H. Bock, W. Kaim*, Tetrahedron Lett. 1977, 2343; c) *H. Bock, W. Kaim, H. E. Rohwer*, J. Organomet. Chem. 135, C 14 (1977).
 - [8] a) *P. Smith, R. D. Stevens, R. A. Kaba*, J. Phys. Chem. 75, 2048 (1971); b) mit den isotropen Hyperfein-Kopplungskonstanten $A_{^{11}B}^{199}\text{F}$ =72,0, $A_{^{29}\text{Si}}^{199}\text{F}$ =120,8 oder $A_{^{31}\text{P}}^{199}\text{F}$ =363,6 mT berechnet man als Gesamt-(s)-Kern-

spindichten $\rho_X(o) = a_X/A_X^{\text{iso}}$ für die Sechsring-Derivate $\rho_B(o) = 0.0089$, $\rho_C(o) = 0.0083$ und $\rho_D(o) = 0.0105$

- [9] Das Rechenprogramm enthält eine Davidson-Fletcher-Powell-Subroutine, die jeweils zur Optimierung der N—N-Bindungslänge verwendet wurde. Die Kopplungskonstanten wurden mit den Hyperfein-Konstanten $Q_N = 53.9864$ und $Q_H = 37.9356 \text{ mT}$ berechnet.

ca. 30 Jahren entdeckten Reaktion (a) ist erst vor einiger Zeit erkannt worden. Die Methode eignet sich gut zur Synthese α,β -ungesättigter Ester, Aldehyde und Nitrile. Außerdem sind auch gespannte und sehr reaktive Alkene auf diese Weise dargestellt worden, z.B. Cyclopropene und das „Anti-Bredt-“



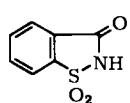
Alken“ (1) mit Brückenkopf-Doppelbindung. [Alkene Synthesis via β -Functionalized Organosilicon Compounds. Acc. Chem. Res. 10, 442–448 (1977); 66 Zitate]

[Rd 3]

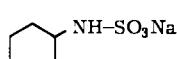
Über den Mechanismus der biologischen Methylierung von Metallen berichten J. M. Wood, A. Cheh, L. J. Dizikes, W. P. Ridley, S. Rakow und J. R. Lakowicz. Die Umweltverschmutzung durch Methylquecksilber hat das Interesse auf biogene Organometall-Verbindungen gelenkt. Diese Verbindungen reichern sich leicht in Geweben an und sind giftig, meist für das Zentralnervensystem. Alkylmetall-Verbindungen, die gegenüber Wasser stabil sind und biologisch gebildet werden, kennt man von Hg, Sn, As, Se, Te, Pd, Au, Tl und Pb. Der Schwerpunkt des Artikels liegt auf der Erörterung des Bildungsmechanismus, besonders von Verbindungen derjenigen Elemente, die in der Biosphäre weit verbreitet sind. [Mechanisms for the Biomethylation of Metals and Metalloids. Fed. Proc. 37, 16–21 (1978); 41 Zitate]

[Rd 12]

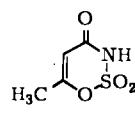
Über Eigenschaften und Synthesen von Süßstoffen berichten B. Crammer und R. Ikan zusammenfassend. Die Suche nach dem idealen künstlichen Süßstoff ist vor allem dadurch erschwert, daß man noch keinen befriedigenden Zusammenhang zwischen der Molekülstruktur und der Geschmacksempfindung „süß“ erkennen kann. Nicht nur Saccharin (1), Cyclamat



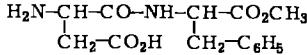
(1)



(2)



(3)



(2) und Oxathiazinondioxide wie (3) schmecken süß, sondern auch das Dipeptid Aspartam (L,L-Form), von Rohrzucker und anderen natürlichen Produkten ganz abgesehen. Bei der Suche nach neuen künstlichen Süßstoffen ist man zum großen Teil immer noch auf den Zufall angewiesen. [Properties and Syntheses of Sweetening Agents. Chem. Soc. Rev. 6, 431–465 (1977); 107 Zitate]

[Rd 5]

Mit dem Zusammenhang zwischen Steroidhormonen und dem Wachstum und der Entwicklung von Pflanzen befaßt sich J. M. C. Geuns. Es ist schon lange bekannt, daß Steroidhormone tierischen Ursprungs Pflanzenwachstum und -entwicklung stimulieren können und von Pflanzen metabolisiert werden. Neuerdings hat man auch aus Pflanzen Steroidhormone und verwandte Verbindungen isoliert, z. B. Sexualhormone, Corticoide, pentacyclische Triterpene, Saponine, Digitonin und Tomatin. Obwohl die biologische Wirkung nachgewiesen ist, macht es Schwierigkeiten, sie quantitativ zu bestimmen, weil sich Steroide in wäßrigem Milieu nur schlecht und unreproduzierbar lösen. [Steroid Hormones and Plant Growth and Development. Phytochemistry 17, 1–14 (1978); 156 Zitate]

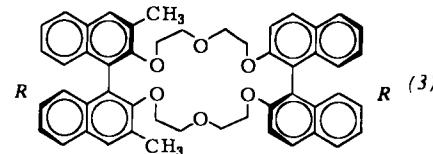
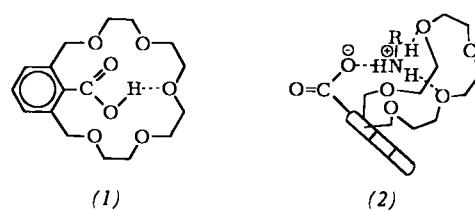
[Rd 11]

Die Voraussage der dreidimensionalen Struktur eines Proteins aus der Aminosäuresequenz ist im Prinzip möglich. M. J. E. Sternberg und J. M. Thornton besprechen die Wege, auf denen man sich diesem Ziel nähert. Das Hauptproblem ist die große Zahl der Möglichkeiten: ein kleines Protein mit 50 Aminosäu-

ren könnte etwa 10^{50} Konformationen einnehmen. Bei den Voraussagen versucht man vor allem sich vorzustellen, welche Sekundärstruktur die Aminosäurekette einnimmt und wie der natürliche Faltungsvorgang ablaufen könnte. Dabei wird von einfachen Modellen für die Konformation des Proteins sowie von energetischen Betrachtungen der interatomaren Wechselwirkungen Gebrauch gemacht. [Prediction of protein structure from amino acid sequence. Nature 271, 15–20 (1978); 59 Zitate]

[Rd 6]

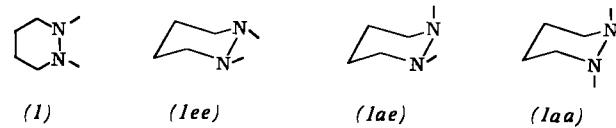
Dem Entwurf von Wirt-Gast-Komplexen mit synthetischem Wirt ist ein Aufsatz von D. J. Cram und J. M. Cram gewidmet. Diese Komplexe können als Modelle für Enzym-Substrat-Komplexe angesehen werden. Ein Beispiel ist der kristalline Komplex (2), der sich aus dem Wirt (1) und dem *tert*-Butylammonium-Ion bildet. Die Struktur von (2) ist röntgenographisch gesichert. Durch Einbau sterischer Barrieren erhält



das Wirt-Moleköl die Fähigkeit zur Erkennung von Strukturen. Optisch aktive Werte wie (3) sind zur chiralen Erkennung befähigt und nehmen z. B. aus einer Mischung enantiomerer Salze von primären Aminen ein Enantiomer bevorzugt auf. [Design of Complexes between Synthetic Hosts and Organic Guests. Acc. Chem. Res. 11, 8–14 (1978); 28 Zitate]

[Rd 7]

Mit Konformationsuntersuchungen an Hexahydropyridazinen befaßt sich S. E. Nelsen. Verbindungen wie das 1,2-Dimethylderivat (1) sind vorteilhafte Modelle für quantitative Studien über den Einfluß des Diederwinkels θ zwischen den einsamen Elektronenpaaren auf Konformationsgleichgewichte und Geschwindigkeitskonstanten. Bei vielen Verbindungen mit benachbarten Heteroatomen ist $\theta = 90^\circ$ bevorzugt (*gauche*-Effekt). (1ee) ($\theta \approx 180^\circ$) scheint demnach auszuscheiden; (1ae)



und (1aa) ($\theta \approx 60^\circ$) sind jedoch durch axiale Substituenten sterisch destabilisiert. Die gegenseitigen Umwandlungen der (1)-Konformere und ähnlicher Verbindungen wurden vor allem durch PE- sowie ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, cyclische Voltammetrie bei tiefer Temperatur und Messungen des Dipolmoments untersucht. [Conformational Studies of Hexahydropyridazine Derivatives. Acc. Chem. Res. 11, 14–20 (1978); 38 Zitate]

[Rd 8]

Über die physikalische Charakterisierung von cytoplasmatischen Gluco- und Mineralosteroid-Rezeptoren gibt M. K. Agarwal eine Übersicht. Man nimmt an, daß das lipophile Steroidmolekül die Zellmembran durchwandert und im Cytoplasma auf einen Rezeptor hoher Affinität (K_d ca. 10^{-10} mol/l) und niedriger Kapazität trifft. Durch Dichtegradienten-Zentrifugation und Gelfiltration schien der Rezeptor einheitlich zu sein, die Chromatographie an Ionenaustauschern dagegen zeigte,

daß es sich um Proteine handelt, die in bezug auf ihre Ladung heterogen sind. Unklar bleibt, warum Rezeptoren in vitro derart labil sind, wie der Rezeptor-Hormon-Komplex die Kernmembran permeiert und wie er mit einem ebenfalls noch hypothetischen Acceptor im Kern in Wechselwirkung tritt. [Physical Characterisation of Cytoplasmatic Gluco- and Mineralo-Steroid Receptors. FEBS Lett. 85, 1–8 (1978); 54 Zitate] [Rd 10]

NEUE BÜCHER

Praktische Nomographie. Von C. Bliefert, G. Dehms und G. Morawietz. Verlag Chemie GmbH, Weinheim–New York 1977. X, 204 S., 155 Abb., 28 Tab., Br. DM 42.—.

Trotz der großen Verbreitung von Kleinrechnern ist die Nomographie als Hilfsmittel bei der Bestimmung von Funktionswerten oder bei der Berechnung von Lösungen einer Gleichung auch heute noch aktuell. So ist etwa die Durchführung eines numerischen Verfahrens auf einem elektronischen Rechner häufig zeitraubender als die Anwendung einer entsprechenden graphischen Methode.

Das Hauptgewicht des Buches liegt auf der graphischen Darstellung von Beziehungen zwischen drei und vier Variablen. In den einführenden Kapiteln werden Funktionsleitern und Funktionsnetze behandelt. Anschließend beschreiben die Autoren in erster Linie Methoden zur Aufstellung von Netz- und Leitertafeln. An Beispielen wird verdeutlicht, wie sich diese Verfahren auf Fälle verallgemeinern lassen, in denen mehr als vier Variable auftreten. In einem Anhang sind in sehr knapper Form einige mathematische Grundlagen aufgenommen. Mancher wird es als einen Mangel empfinden, daß das Buch keine ausreichenden Bemerkungen über eindeutige Lösbarkeit oder über die häufig auftretende Existenz mehrerer Lösungen einer Gleichung enthält. – Wenn auch die Beschreibung der Nomogramm-Typen hin und wieder etwas knapp ist, wird es dem Leser dennoch nicht schwerfallen, verbleibende Unklarheiten durch das Studium der ausführlichen Anwendungsbeispiele auszuräumen. Die große Zahl praktischer Hinweise und die übersichtliche Gestaltung ermöglichen es, die angegebenen Verfahren sofort in die Berufspraxis umzusetzen und eigene Erfahrungen zu sammeln. Das Buch wird deshalb der gestellten Aufgabe, Naturwissenschaftlern und Ingenieuren ein effektives Hilfsmittel in die Hand zu geben, in hervorragender Weise gerecht.

Wilhelm Sippel [NB 408]

Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications. Vol. 1. Herausgegeben von C. R. Brundle und A. D. Baker. Academic Press, Inc., London–New York 1977. XV, 459 S., div. Abb. und Tab., geb. \$ 46.90.

Obwohl die Photoelektronenspektroskopie erst 1970 mit dem Angebot kommerzieller Spektrometer richtig in Blüte kam, ist diese spektroskopische Methode inzwischen bereits so diversifiziert, daß eine Serie von Bänden mit dem Ziel konzipiert werden mußte, die Typen und Anwendungsmöglichkeiten der (Photo)Elektronenspektroskopie wieder unter ein Dach zu bringen. Die Herausgeber versprechen sich davon eine gegenseitige Befruchtung der experimentellen und theoretischen Ansätze.

Nach einer allgemeinen Einführung der Herausgeber in die Photoelektronenspektroskopie beschreiben R. L. Martin und D. A. Shirley im 2. Kapitel einige Aspekte der Theorie der Photoemission und beleuchten W. L. Jolly Modellvorstellungen im Bereich der Röntgen-Photoelektronenspektroskopie anorganischer Substanzen (Kapitel 3). In den folgenden Kapiteln 4 bis 6 widmen sich W. C. Price (Kleine Moleküle), E. Heilbronner und J. P. Maier (Organische Moleküle) und R. L. Dekock (Anorganische Moleküle) den Anwendungsmöglichkeiten der UV-Photoelektronenspektroskopie in der Gasphase. Die abschließenden Kapitel 7 und 8 über Hochtemperatur-UPS-Untersuchungen (J. Berkowitz) und Koinzidenz-Experimente (M. E. Gellender und A. D. Baker) bringen dem Leser spezielle Techniken gegenwärtiger UV-Photoelektronenspektroskopischer Forschung nahe.

Dem allgemein interessierten Leser können neben Kapitel 1 Betrachtungen in Kapitel 2 über den Einfluß von Relaxation und Korrelation auf Ionisierungsquerschnitte, Erörterungen in Kapitel 4 über die Intensität von Photoelektronenbanden, die Darstellungen der Theorie, der experimentellen Gesichtspunkte und der Zuordnung von Banden in Kapitel 6, die anschauliche Beschreibung der Winkelverteilung von Photoelektronen in Kapitel 7 sowie die Erörterung der Zusammenhänge zwischen Auflösung und Signalintensität bei Ein- und Zweiparameter-Messungen in Kapitel 8 besonders empfohlen werden. Darüber hinaus vermitteln die einzelnen Kapitel auch Einblicke in die spezielle Forschungsrichtung und die photoelektronenspektroskopischen Blickwinkel ihrer Autoren. Alles in allem hat der Rezensent diesen Band mit großem Spaß gelesen, und er kann die Lektüre allen an der Photoelektronenspektroskopie interessierten Chemikern sehr empfehlen.

Armin Schweig [NB 407]

Fundamentals of Integrated GC-MS. Chromatographic Science Series, Vol. 7. Von B. J. Gudzinowicz, M. J. Gudzinowicz und H. F. Martin. Marcel Dekker, Inc., New York–Basel 1976. Teil I: Gas Chromatography. VII, 382 S., zahlr. Abb., Sfr. 124.—; Teil II: Mass Spectrometry. VII, 326 S., zahlr. Abb., Sfr. 117.—.

Die ersten beiden Teile des dreiteiligen Werkes (der dritte Teil über die Kombination GC-MS ist noch nicht erschienen) befassen sich in nahezu epischer Form vor allem mit theoretischen Aspekten von Gaschromatographie und Massenspektrometrie.

Schlecht ausgewählte praktische Beispiele mit seitenweiser Wiedergabe von Originaltabellen ohne kritische Diskussion und Stellungnahme der Autoren scheinen willkürlich herausgegriffen. Veraltete Methoden – z. B. die Einführung flüssiger