

Torr oder beim Umkristallisieren aus Chloroform/Hexan wandeln sich die Komplexe (2) in (1) um, was die Koordination von L am Eisenatom *trans* zum Carbenliganden nahelegt^[5]. Diese Vorstellung wird durch das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von (2b) in CDCl_3 gestützt, das das 1 : 1-Verhältnis von Porphyrin und Ethanol beweist. Bei 34°C treten die Signale von freiem Ethanol auf; bei -65°C sind das Methylen-Quartett und das Methyl-Triplett um $\Delta\delta \approx 1$ bzw. 0.6 nach hohem Feld verschoben^[6]. Weiterer Ethanolzusatz bewirkt eine Verschiebung nach tiefem Feld. Diese Daten zeigen einen schnellen Austausch zwischen koordiniertem und freiem Ethanol an; ausgehend von reinem (2b) liegt das Gleichgewicht bei 34°C fast vollständig auf der linken Seite, verschiebt sich aber beim Abkühlen zunehmend nach rechts.

Die Existenz des Gleichgewichts wird ferner durch die IR-Spektren von gelöstem (1) gestützt. In Benzol wird eine C—Cl-Schwingungsbande bei 872 und in Benzol/Ethanol (90:10) bei 863 cm^{-1} [(1) \rightarrow (2b)] beobachtet. Das sichtbare Spektrum von (1) mit isosbestischen Punkten bei $\lambda = 413, 496$ und 535 nm geht bei Ethanolzusatz graduell in das Spektrum von (2b) über ($\lambda = 419$ und 538 nm).

Die Affinität von Ethanol ($K_1 = 41 \text{ mol}^{-1}$ bei 25°C) und anderen Alkoholen oder Tetrahydrosuran zum Komplex (1) ist gering ($K_1 \approx 3-101 \text{ mol}^{-1}$ bei 25°C). Stickstoffhaltige Liganden haben viel höhere Affinitäten (Pyridin: $K_1 = 3500 \text{ l mol}^{-1}$ ^[1]; *N*-Methylimidazol: $K_1 = 75\,000 \text{ l mol}^{-1}$, jeweils bei 25°C)^[7].

Der Komplex (1) wird zwar von guten Nucleophilen zerstellt^[7] und von lufthaltigen Lösungsmitteln langsam oxidiert^[1], doch verträgt festes (1) einstündiges Erhitzen auf 200°C/10⁻² Torr und dissoziert in 10⁻⁸ M luftfreien Lösungen nicht signifikant (Nachweis durch sichtbares Spektrum).

Ähnliche CCl_2 -Komplexe^[8] wurden mit den Eisen(II)-Komplexen von *p*-Methyl- und *p*-Chlor-TPP, Octaethylporphyrin, Deuteroporphyrin-dimethylester^[9] und Protoporphyrin IX erhalten.

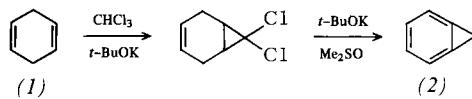
Eingegangen am 26. Juni 1978 [Z 67]

- [1] D. Mansuy, M. Lange, J. C. Chottard, P. Guerin, P. Morliere, D. Brault, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 648.
 - [2] D. Mansuy, W. Nastainczyk, V. Ullrich, Naunyn-Schmiedebergs Arch. Pharmakol. Exp. Pathol. 285, 315 (1974); C. R. Wolf, D. Mansuy, W. Nastainczyk, G. Deutschmann, V. Ullrich, Mol. Pharmacol. 13, 698 (1977).
 - [3] L. J. Radonovich, A. Bloom, J. L. Hoard, J. Am. Chem. Soc. 94, 2073 (1972); W. R. Scheidt, P. L. Piciulo, ibid. 98, 1913 (1976).
 - [4] Aufgrund der Fehlordnung sind die Fehler im Molekülteil $\text{Cl}_2\text{C}-\text{Fe}-\text{O}(\text{H}_2\text{O})$ groß.
 - [5] Ähnlicher Einfluß eines *trans*-Liganden L auf die $\nu(\text{NO})$ -Frequenz siehe W. R. Scheidt, Acc. Chem. Res. 10, 339 (1977); Verschiebung der $\nu(\text{C}-\text{Cl})$ -Bande beim Übergang des Carbenkomplexes $[\text{Rh}(\text{CO})\text{Cl}_3\{\text{CCINMe}_2\}]_2$ in $[\text{RhCl}_3(\text{PEt}_3)_2\{\text{CCINMe}_2\}]$ siehe A. J. Hartshorn, M. F. Lappert, K. Turner, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 929.
 - [6] Hochfeldverschiebungen des Methylen-Quartetts bzw. Methyl-Triplets um $\Delta\delta = 4.71$ bzw. 3.13 bei der Bindung von EtOH in $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{TPP})(\text{CO})$ -(EtOH) siehe J. J. Bonnet, S. S. Eaton, G. R. Eaton, R. H. Holm, J. A. Ibers, J. Am. Chem. Soc. 95, 2141 (1973).
 - [7] Bei 27°C entstehen bei der Titration von 10^{-5} M (1) mit 10^{-5} – 10^{-3} M Pyridin oder N-Methylimidazol nur die Komplexe (2d) bzw. (2e), $\lambda = 423, 504, 544 \text{ nm}$ [1] bzw. 427, 547, 590 nm (sh); Isolierung bei -50°C ; (2d), (2e), $\nu(\text{C}-\text{Cl}) = 854 \text{ cm}^{-1}$. Primäre Amine RNH_2 reagieren mit (1) zu den Isocyaniden RNC . Auch Phosphane und Thiolate zerstören die $\text{Fe}-\text{CCl}_2$ -Bindung.
 - [8] Charakterisiert durch $\lambda(\text{Benzol}) = 409$ ($e = 2 \cdot 10^5$), 525 ($1.5 \cdot 10^4$), 555 nm (sh); 409 ($2 \cdot 10^5$), 525 ($1.5 \cdot 10^4$), 555 nm (sh); 390 ($1.3 \cdot 10^5$), 524 ($8 \cdot 10^3$), 553 nm ($1.6 \cdot 10^4$); 390 ($1.22 \cdot 10^5$), 521 ($9 \cdot 10^3$), 549 nm ($1.8 \cdot 10^4$) [1]; $\lambda(\text{DMF}) = 414$ ($1.55 \cdot 10^5$), 537 ($1.55 \cdot 10^4$), 570 nm ($1.95 \cdot 10^4$).
 - [9] D. Brault, M. Rougee, M. Momenteau, J. Chim. Phys. 11, 1621 (1971).

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.

Über Synthese und Chemie von Cyclopropabenzolen berichtet *W. E. Billups* zusammenfassend. Die Stammverbindung Cyclopropabenzol (2) ist auf mehreren Wegen zugänglich, u. a. aus 1,4-Cyclohexadien (1). Mono- und Bis(cyclopropanaphthaline sind ebenfalls synthetisiert worden. (2) wirkt in Gegen-



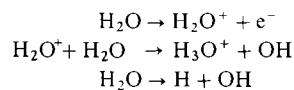
wart von Ag^+ als vorzügliches Benzylierungsreagens. Butadien wird von (2) thermisch unter Ringerweiterung u. a. zu 1-Vinylindan (3) und Ag^+ -katalysiert zu (3) und Pentadienylbenzol addiert. In welchem Ausmaß die Doppelbindungen in (2) lokalisiert sind, ist noch nicht endgültig entschieden. [Synthesis and Chemistry of Benzocyclopropenes. Acc. Chem. Res. 11, 245–251 (1978); 51 Zitate]

[Rd 36]

Die Vorträge, die auf dem Symposium „Chemistry and Flavour“ gehalten wurden, sind in einem Heft der Chemical Society Reviews zusammengestellt. H. Boelens et al. berichten über Molekülstruktur und organoleptische Qualität, W. Schlegel befaßt sich mit der Anwendung von Forschungsergebnissen zur Entwicklung kommerzieller Aromen, K. R. Butterworth prüft die Unbedenklichkeit natürlicher und künstlicher Aromen, W. H. Nightingale diskutiert den Einfluß der Rechtsprechung auf die Aromaerforschung, J. S. Swan und S. M. Burtless verfolgen die Entstehung des Aromas in Spirituosen und R. Swindells schließlich befaßt sich mit dem Einfluß des Aromas auf die Einstellung des Verbrauchers. [Chem. Soc. Rev. 7, 167–218 (1978); insgesamt 87 Zitate]

[Rd 37]

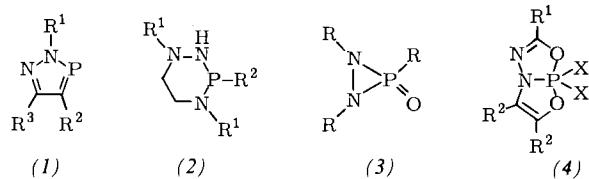
Anwendungen der Pulsradiolyse in der chemischen Forschung fassen *J. H. Baxendale* und *M. A. J. Rodgers* zusammen. In einer wäßrigen Lösung laufen nach dem Absorptionsprozeß und vor der Beteiligung einer gelösten Verbindung folgende Vorgänge ab: Ionisierung durch Photonen oder Anregung oder Ionisierung durch schnelle Elektronen; Ionen/Molekül-Reaktionen mit dem Lösungsmittel; Thermalisierung der Elektronen; Solvation der Elektronen und Kationen; chemische Reaktionen (nach dem Einsetzen der Diffusion). In den chemisch wichtigen Endstadien finden folgende Reaktionen statt:



Als wichtigste reaktive Spezies erwiesen sich OH und e^- , das schnell zu e_{aq}^- hydratisiert wird. Untersucht wurden u.a. Reduktionen und Oxidationen anorganischer Verbindungen, Reaktionen von Elektronen in Flüssigkeiten, die Lösungsschemie von Radikalionen und Reaktionen von Radikalen. [Contributions of Pulse Radiolysis to Chemistry. Chem. Soc. Rev. 7, 235–263 (1978); 127 Zitate]

[Rd 38]

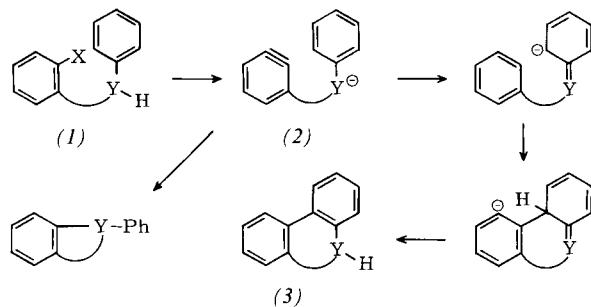
Über Synthese und Reaktionen von Heterocyclen mit einer P—N—N-Gruppierung berichtet J.-P. Majoral. Einteilungsprinzip ist die Zahl der Liganden des Phosphoratoms. Beispiele für Verbindungen mit di-, tri-, tetra- und pentakoordiniertem



Phosphor sind die Heterocyclen vom Typ (1) bis (4). Zusammengestellt werden vor allem Reaktionen, bei denen sich die Koordinationszahl des Phosphors ändert und/oder ein neuer Heterocyclus gebildet wird. [Synthesis and Reactions of Heterocyclic Compounds Containing a P—N—N-Linkage. Synthesis 1978, 557–576; 89 Zitate]

[Rd 41]

Der Synthese polycyclischer Systeme durch intramolekularen Ringschluß über ein in situ erzeugtes Dehydrobenzol-Derivat (2) ist ein Aufsatz von S. V. Kessar gewidmet. Das Prinzip der Reaktion geht aus dem Formelschema hervor; Y ist ein Atom wie C, P, Si oder vorzugsweise N, das eine negative Ladung tragen kann, X ist z.B. Cl. Besonders gut untersucht ist die Synthese von Phenanthridin, das aus einer Dihydro-Vor-



stufe vom Typ (3) erhalten wird. [A Novel Route to Condensed Polynuclear Systems; Reality and Illusion of Benzyne Intermediacy. Acc. Chem. Res. 11, 283–288 (1978); 65 Zitate]

[Rd 40]

Einen umfassenden Überblick über die Lectine geben I. J. Goldstein und C. E. Hayes. Lectine sind kohlenhydratbindende Proteine (Glykoproteine), die in Pflanzen und Tieren vorkommen; früher wurden diese Verbindungen z.B. als Agglutinine, Hämaggлюtinine oder Phytohämaggлюtinine bezeichnet. Ein Beispiel für die Spezifität der Lectine ist die Fähigkeit von Limabohnenextrakten, ausschließlich Erythrocyten vom Typ A zu agglutinieren, d.h. dieses Lectin kann die Blutgruppen unterscheiden, deren determinante Gruppen ja Kohlenhydratketten sind. Die biologische Funktion der Lectine ist noch nicht endgültig geklärt. Lectine werden z.B. zur Blutgruppenbestimmung und zum Nachweis von Makromolekülen verwendet, die Kohlenhydrate enthalten. Mit Lectinen definierter Spezifität können membrangebundene kohlenhydrathaltige Strukturen untersucht werden. [The Lectins: Carbohydrate-binding Proteins of Plants and Animals. Adv. Carbohydr. Chem. Biochem. 35, 127–340 (1978); 875 Zitate]

[Rd 42]

NEUE BÜCHER

Grundlagen der Technischen Elektrochemie. Von E. Heitz und G. Kreysa. Verlag Chemie GmbH, Weinheim–New York 1977. 1. Aufl., XIV, 290 S., 69 Abb., 20 Tab., Br. DM 48.—.

Angesichts der steigenden Beachtung, die elektrochemische Methoden in zahlreichen Teilgebieten der Chemie finden, kann es nur begrüßt werden, daß nun auch eine Publikation erschienen ist, die die elektrochemischen Gesichtspunkte der technischen Chemie behandelt.

Es handelt sich um eine Anleitung zum experimentellen Arbeiten. In einem einführenden Kapitel werden Experimente zu den gebräuchlichsten Meßtechniken behandelt. Das anschließende Kapitel ist dem Stoff-, Ladungs- und Wärmetransport gewidmet. Der überwiegende Teil der Experimente wird dem Teil „Elektrochemische Reaktionstechnik“ zugeordnet, der folgende Kapitel enthält: Elektrodenkinetik, Kinetik in elektrochemischen Reaktoren, Trennsysteme in elektrochemischen Zellen, Optimierung und Versuchsplanung, Werkstoff- und Korrosionsfragen, Modellversuche zur technischen Reaktionsführung. Ein umfangreicher Anhang bringt: Elektrochemische und technische Grundbegriffe, Rechenübungen sowie Ergebnisse und Diskussion der Experimente.

Die einzelnen Kapitel sind übersichtlich aufgebaut. Nach Angabe der wichtigsten einschlägigen Literatur und der Erläu-

terung der Grundbegriffe werden Anleitungen zu instruktiven Experimenten gegeben. Die Auswahl der Experimente muß als besonders geglückt bezeichnet werden, denn sie illustrieren die Grundlagen wie die technische Anwendung der Elektrochemie gleichermaßen gut. Unübersehbar ist die praktische Erfahrung, die in die Präsentation der Versuche eingeflossen ist. Der Anregung der Autoren, den einen oder anderen Versuch in ein Praktikum der technischen oder physikalischen Chemie aufzunehmen, kann man voll zustimmen. Das vorliegende Praktikumsbuch schließt eine Lücke; es kann jedem, der sich in die Anwendung elektrochemischer Methoden einarbeiten möchte, als nützliche Lektüre empfohlen werden.

H. Baumgärtel [NB 425]

Immunologie. Von G. Bundschuh und B. Schneeweiß. Gustav Fischer Verlag, Stuttgart–New York 1976. 1. Aufl., XXXIV, 451 S., Ln. DM 42.00.

Im vorliegenden Buch werden über 2000 alphabetisch geordnete Fachbegriffe aus dem Gebiet der Immunologie kurz und teilweise unter Angabe von Literatur erläutert. Man kann sicher nicht sagen, daß sich aus der Sammlung die wesentlichen Grundzüge des Immunsystems rekonstruieren ließen. Dazu ist das Buch zu sehr auf die menschliche und klinische Immu-