

des Enzyms) ebenfalls eine hohe Elektronendelokalisation und leichte Verschiebbarkeit von Elektronendichte aufweisen (Komplexe des Typs $[M'(MS_4)_2]^{n-}$ existieren auch mit verschiedener Elektronenpopulation!^[8]).

Aus der MO-Rechnung geht hervor, daß an den terminalen S-Atomen wegen der hohen Elektronendichte Additionsreaktionen möglich sein sollten. Daher sollte der MoS_4^{2-} -Ligand wie bei Cu- auch in Fe-Komplexen mehrzählig und mehrfach verbrückend wirken können^[9a]. (1) sollte sich als Ausgangssubstanz zum Aufbau eines Multikern-Fe-Mo-Komplexes verwenden lassen, da aufgrund erster Befunde weiterhin an den Chloroliganden Substitutionsreaktionen durchgeführt werden können und da die Metallatome koordinativ nicht abgesättigt sind (vgl. erste andere Fe-Mo-S-Mehrkernverbindungen^[9]).

Aufgrund der Untersuchungen sind unmittelbare Wechselwirkungen der drei Bio-Metalle Fe, Cu und Mo (MoS_4^{2-}) in biologischen Prozessen wahrscheinlich (neben den bekannten antagonistischen Beziehungen Fe/Cu und Cu/Mo^[2b]).

Arbeitsvorschriften

(2) [und (3)]: Eine wäßrige Lösung (100 ml) von 0.23 g Cs_2MoOS_3 [0.21 g $(NH_4)_2MoS_4$] wird mit einer Lösung von 0.17 g $CuCl_2 \cdot 2H_2O$ und 0.4 g PPh_3 [0.6 g] in 25 ml CH_2Cl_2 extrahiert. Die organische Phase wird abgetrennt, filtriert und mit einer Mischung aus 40 ml *n*-Pentan [50 ml] und 20 ml Aceton [10 ml] überschichtet. Nach 2–3 d scheiden sich rote Kristalle von (2) ab. Ausbeute: ca. 0.1 g [0.15 g rote Plättchen von (3)].

(4): Zur Lösung von 1 g $[(C_6H_5)_4P]_2MoS_4$ in 100 ml CH_3CN wird unter Rühren eine filtrierte Lösung von 0.2 g $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ und 0.4 g $[(C_6H_5CH_2)(CH_3)_3N]Cl$ in 50 ml CH_3CN gegeben. Man filtriert und gibt 80 ml Diethylether

(p.a.) hinzu. (4) fällt in dunkelroten Kristallen aus. Ausbeute: 0.55 g.

Eingegangen am 25. April,
ergänzt am 14. Mai 1980 [Z 541]

- [1] W. G. Zumft, Eur. J. Biochem. 91, 345 (1978).
- [2] a) E. J. Underwood: Trace Elements in Human and Animal Nutrition, 4th Ed. Academic Press, New York 1977; b) C. F. Mills, Chem. Br. 15, 512 (1979); Philos. Trans. R. Soc. London B288, 51 (1979) sowie zit. Lit.; persönliche Mitteilung 1980; c) N. J. Clark, S. H. Laurie, J. Inorg. Biochem. 12, 37 (1980).
- [3] F. A. Cotton, G. F. Wilkinson: Advanced Inorganic Chemistry, 4th Ed. Wiley, New York 1980; A. Müller, E. Diemann, Chem. Commun. 1971, 65; E. Diemann, A. Müller, Coord. Chem. Rev. 10, 79 (1973).
- [4] W. E. Newton, B. K. Burgess, E. I. Stiefel in W. E. Newton, S. Otsuka: Molybdenum Chemistry of Biological Significance. Plenum, New York 1980; V. K. Shah, W. J. Brill, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 74, 3249 (1977).
- [5] Verbindungen des Typs III und V bilden sich mit Tetrathio- aber nicht mit Trithiomolybdat (wegen des thiophilen Charakters von z. B. Cu). Daher ist es bemerkenswert und auch ein Beweis für die starke Bildungstendenz der Käfigstrukturen II und IV, daß sich Verbindungen dieser Typen mit Trithio- und auch Tetrathiometalaten [A. Müller, H. Bögge, U. Schimanski, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 91; A. Müller, H. Bögge, E. Königer-Ahlborn, ibid. 1978, 739] isolieren lassen. Jedoch konnte eine Verbindung mit einer Typ III entsprechenden Zusammensetzung (mit $Cu^+ / MoOS_3^{3-}$), aber nach vorläufigen Röntgen-Strukturdaten anderer Struktur (Typ VI), erhalten werden. Die Cu/Mo-Verbindungen des Typs IV und V konnten bisher nicht rein isoliert werden, wohl aber die entsprechenden Cu^+ / WOS_3^{3-} (Typ IV)- bzw. Ag^+ / MoS_4^{2-} (Typ V)-Spezies.
- [6] S. P. Cramer, W. O. Gillum, K. O. Hodgson, L. E. Mortensen, E. I. Stiefel, J. R. Chisnell, W. J. Brill, V. K. Shah, J. Am. Chem. Soc. 100, 3814 (1978); T. E. Wolff, J. M. Berg, C. Warrick, K. O. Hodgson, R. H. Holm, R. B. Frankel, ibid. 100, 4630 (1978).
- [7] A. Müller, N. Mohan, H. Bögge, Z. Naturforsch. B 33, 978 (1978).
- [8] A. Müller, R. Jostes, V. Flemming, R. Potthast, Inorg. Chim. Acta 44, L33 (1980).
- [9] a) A. Müller, S. Sarkar, Angew. Chem. 89, 748 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 705 (1977); Die Verbindung $[Ph_4P]_2[Fe(MoS_4)_2]$ mit polymerem Anion ist wie dort angegeben röntgenamorph und nicht rein; aus IR-Daten folgt aber, daß alle S-Atome des Liganden an Fe-Zentren koordiniert sind. – b) vgl. zit. Lit. bei [6]; c) D. Coucouvanis, E. D. Simhon, D. Svenson, N. C. Baenzinger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 361.

NEUE BÜCHER

Handbook of Liquid Crystals. Von H. Kelker und R. Hatz. Verlag Chemie, Weinheim 1980. XVIII, 917 S., geb. DM 420.00.

Das Gebiet der flüssigen Kristalle hat in den vergangenen Jahren eine stürmische Entwicklung erlebt, die noch keineswegs abgeschlossen ist. Vor allem ihre einzigartigen elektrooptischen Eigenschaften sind es, die den flüssigen Kristallen besonderes Interesse in Forschung und Technik verschafft haben. Nachdem flüssigkristalline Materialien mit großem Mesophasenbereich und geeigneten elektrooptischen Parametern entwickelt worden sind, haben die flüssigen Kristalle ein weites Anwendungsgebiet in elektronischen Anzeigen für Uhren, Rechner und Meßgeräte gefunden und werden demnächst auch bei der Kraftfahrzeug-Instrumentierung angewendet werden.

Diese Entwicklung wird von einer riesigen Flut von Publikationen begleitet, die selbst für den Fachmann nicht mehr überschaubar ist. In dieser Situation kommt das vorliegende Buch als wertvolles Hilfsmittel gerade zur rechten Zeit. Es unterscheidet sich insofern von den bisher erschienenen Monographien, als es bewußt keine lehrbuchartige Einführung

gibt, sondern das Gebiet so vollständig wie möglich zu überdecken versucht. Daher liegt die Betonung mehr auf der Gesamtdarstellung als auf Details.

Ein besonderes Anliegen der Autoren war die Erfassung der Literatur. Mit über 8000 Zitaten hat das Buch hohen Informationswert, vor allem auch deshalb, weil die Titel der Publikationen mit aufgenommen wurden. Dieser Teil ist mit 266 Seiten bei weitem der umfangreichste Abschnitt des Buches. Die Literatur ist bis einschließlich 1976 praktisch vollständig erfaßt; darüber hinaus wird der größte Teil der 1977 erschienenen Arbeiten zitiert.

Weitere Schwerpunkte des Buches sind: Das 2. Kapitel „Chemical Constitution“ mit einer ausführlichen (44 Seiten) „Table of Mesogens“, das 4. Kapitel „Behavior in Magnetic and Electric Fields“, das 6. und 7. Kapitel über „Optical Properties“ (aufgeteilt in optisch inaktive und optisch aktive Mesophasen) und schließlich das (von C. Schumann geschriebene) 10. Kapitel „Nuclear Magnetic Resonance and Electrons Spin Resonance Studies“. Demgegenüber ist Kapitel 14 „Technical Applications“ mit nur 24 Seiten recht knapp.

Wenn es auch bei einem rasch fortschreitenden Gebiet grundsätzlich unmöglich ist, eine endgültige Darstellung zu geben, ist es den beiden Autoren doch gelungen, nach jahrelangen Recherchen ein Werk zu schaffen, das Beachtung verdient. Die ungeheure Fülle des zusammengetragenen und nach Sachgebieten geordneten Materials beeindruckt beim Arbeiten mit dem Buch immer wieder. Der klare Aufbau des Handbuches erleichtert die Benutzung sehr: Zu Beginn eines jeden Kapitels wird dessen Inhaltsverzeichnis noch einmal aufgeführt (sogar dem Gesamt-Inhaltsverzeichnis ist eine Übersicht vorangestellt!). Immer feinere Gliederungen führen zum gesuchten Spezialgebiet, so daß das Buch trotz seines großen Umfangs einfach zu handhaben ist. – Alles in allem ein außerordentlich wertvolles Werk, das man bestens empfehlen kann.

Gerhard Meier [NB 515]

Metal and Metalloid Amides. Von M. F. Lappert, P. P. Power, A. R. Sanger und R. C. Srivastava. John Wiley & Sons, Chichester 1980. 847 S., geb. £ 50.00.

Das kompakte Buch mit hoher Informationsdichte ist die erste umfassende Bestandsaufnahme dieses Gebietes. Die in den letzten 25 Jahren stürmisch gewachsene Zahl und Bedeutung von Verbindungen mit dem Liganden NR^1R^2 (sowie Oligo- und Polymeren) war bisher nur Gegenstand ausschnittweiser oder überblickartiger Zusammenfassungen; für eine lückenlose Dokumentation wie die vorliegende bestand seit langem Bedarf.

Um den Umfang des Buches in Grenzen zu halten, werden Verbindungen mit makrocyclischen Liganden und Amide der Nichtmetalle von der Besprechung der Elementamide ausgenommen, während die Angaben über Amide des Phosphors, Siliciums und Bors sowie ionische Amide, z. B. M^+NH_2^- , stark gestraft sind. Das Buch widmet drei Viertel seines Inhalts (acht Kapitel) der Synthese, der Struktur und den physikalischen Eigenschaften der Metallamide; im letzten Viertel werden in neun Kapiteln typische Reaktionen besprochen. Gerade dieser Teil zeigt durch seine Systematisierung die Vorteile der umfassenden Behandlung aller Metall- und Halbmetallamide; er ist für den aktiven Forscher besonders nützlich und stimulierend. So werden hier neben Einschlebung, Protonolyse, Reaktionen mit Hydriden, Austausch- und Dehydrochlorierungsreaktionen sowie Lewis-Base- und Lewis-Säure-Reaktionen auch Anwendungen diskutiert, z. B. als Polymerisationskatalysatoren.

Der überwiegend in Form eines Tabellen- und Nachschlagewerks gestaltete umfangreichere erste Teil gliedert sich in die Kapitel Amide von Elementen der 1., 2., 3. und 4. Hauptgruppe (außer Kohlenstoff), Amide von Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut sowie Amide der Nebengruppenelemente. Die Abschnitte über Amide von Elementen der 3. und 4. Hauptgruppe sowie Phosphoramide nehmen entsprechend ihrer Bedeutung mehr als die Hälfte des Buches ein; eine noch weitergehende Auswahl hätte die Möglichkeit geboten, mit 100–200 Seiten weniger auszukommen. Auch wurde nicht immer die ökonomischste Wiedergabe von Strukturen gewählt, etwa in Fig. 16, Seite 495, im Vergleich zu Fig. 4, Seite 248.

Kritik an diesem Buch ist unangebracht, vielmehr gebührt den Autoren Dank und Anerkennung für ihre kompetente Beschreibung eines wichtigen Gebietes der Molekülchemie. Hervorzuheben sind die Ausgewogenheit und die bis in Kleinigkeiten wie Umlaut-Pünktchen spürbare Sorgfalt. Ein knappes Sachregister sowie ein 60 Seiten starkes Autorenregister, das ca. 2500 Literaturzitate bis einschließlich 1978 er-

faßt, beschließen das Buch. Es kann nicht nur dem mit Amiden arbeitenden Chemiker sowie Bibliotheken empfohlen werden, sondern trotz seines Preises auch allen Anorganikern, Organikern, Polymer- oder Strukturchemikern, die sich über eine relativ einheitliche „interdisziplinäre“ Stoffklasse solide informieren wollen.

Hans Bürger [NB 517]

Macromolecules. An Introduction to Polymer Science. Herausgegeben von F. A. Bovey und F. H. Winslow. Academic Press, New York 1979. XIII, 549 S., geb. \$ 39.50.

Dieses neue Lehrbuch, das aus einem Einführungskurs für Polymerwissenschaften in den Bell-Laboratories, Murray Hill, N. J., hervorging, bietet eine kurze, aber doch verständliche Übersicht über den heutigen Wissensstand.

Nach einer kurzen Einführung (schon hier wird z. B. auf Probleme der Taktizität und mechanischen Eigenschaften eingegangen), die auch einen sehr interessanten Exkurs in die Polymer-Geschichte enthält, werden in Kapitel 2 „Formation of Macromolecules“ die bedeutendsten zu Makromolekülen führenden Reaktionen behandelt. Bei jeder dieser Reaktionen werden wichtige Aspekte der Reaktionskinetik diskutiert. Besonders hervorzuheben ist der Abschnitt über Copolymerisationskinetik. Die Aufklärung der Polymerstruktur mit physikalischen Methoden wird in Kapitel 3 vorgestellt; hier sollten allerdings die Meßgrundlagen der IR- und NMR-Spektroskopie als bekannt vorausgesetzt werden. Der Einfluß der geometrischen Isomerie auf die Spektren wird an gut ausgewählten Beispielen erläutert. An dieser Stelle gehen die Autoren auch in verständlicher Form auf Probleme der Ketten-Statistik ein. Kapitel 4 befaßt sich mit der Thermodynamik von Polymer-Lösungen sowie Methoden der Molekulargewichtsbestimmung. Die Mathematik wird auf das Unumgängliche beschränkt; auf verwirrende Rechnungen wird verzichtet. Morphologische Aspekte von Makromolekülen, deren physikalisches Verhalten wie Viskoelastizität, amorphe und kristalline Polymere sowie den Transport in Polymeren findet man in den Kapiteln 5 und 6. Bei den Polymer-Reaktionen beschränken sich die Herausgeber leider auf Abbau- und Vernetzungsreaktionen. Es wäre wünschenswert, in einer Neuauflage einen Abschnitt über die Funktionalisierung von Polymeren einzufügen. Abgerundet wird das Buch durch ein Kapitel über biologische Makromoleküle und deren Bedeutung. Jedes Kapitel enthält eine Sammlung gut ausgewählter Literaturstellen, die einen raschen Einstieg in die Originalliteratur ermöglichen; es wäre sinnvoll, die Daten bei einer Neuauflage in SI-Einheiten umzurechnen.

Die Anschaffung dieses Buches ist für jeden an den Polymerwissenschaften interessierten Leser empfehlenswert. Für die Handbibliothek des Polymerwissenschaftlers bietet es eine wertvolle und erschwingliche Bereicherung.

Josef Skura [NB 516]

Metal Complexes in Organic Chemistry. Von R. P. Houghton. Cambridge University Press, Cambridge 1979; 308 S., geb. £ 7.50.

Das vorliegende Buch gibt eine Übersicht über Metallkomplexe in der Organischen Chemie. In den Kapiteln 1. Allgemeine Prinzipien, 2. Effekte und Anwendungen der Komplexbildung, 3. Metallkomplexe bei Substitutionsreaktionen 4. Metallkomplexe bei Additionsreaktionen und 5. Oxidative Addition und Insertion werden – übersichtlich ge-