

Substrat	t [min]	Zusammensetzung des Produktgemisches [a]			
		1-Hexen	(Z)-2-Hexen	(E)-2-Hexen	3-Hexen [b]
1-Hexen	ca. 0.5	3	30	59	8
(Z)-2-Hexen	{ 3	< 0.5	22	60	18
	{ 18	< 0.5	15	64	20
(E)-2-Hexen	{ 3	< 0.1	12	82	6
	{ 10	< 0.5	15	71	14
	{ 40	< 0.5	15	71	14
(E)-3-Hexen	{ 3	< 0.1	11	25	64
	{ 10	< 0.5	14	54	31
	{ 40	< 0.5	15	64	21

$$\text{HC} \equiv \text{CO}_3(\text{CO})_9 + \text{RCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2 \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{C} \equiv \text{O} \\ | \\ \text{H} \\ / \quad \backslash \\ \text{---} \text{Co} \text{---} \text{Co} \text{---} \\ | \quad \quad | \\ \text{H}_2\text{C} \text{---} \text{CHCH}_2\text{R} \end{array} \quad 48\text{e}$$

$$\text{3, } 46\text{e}$$

$$\begin{array}{ccc} \begin{array}{c} \text{RCH}_2 \\ | \\ \text{HC-H} \\ | \quad | \\ \text{CH}_2 \text{---} \text{Co}^+ \\ | \quad \quad | \\ \text{---} \text{Co} \text{---} \text{Co} \text{---} \\ | \quad \quad | \end{array} & \rightleftharpoons & \begin{array}{c} \text{R} \\ | \\ \text{H-CH} \\ | \quad | \\ \text{---} \text{Co}^+ \text{---} \text{Co}^+ \text{---} \\ | \quad \quad | \end{array} \\ 46\text{e} & & 46\text{e} \end{array}$$

$$\text{HC} \equiv \text{CO}_3(\text{CO})_9 + \text{RHC}=\text{CHCH}_3 \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{RC} \text{---} \text{Co} \text{---} \text{Co} \text{---} \text{H} \\ | \quad \quad | \quad \quad | \\ \text{---} \text{Co} \text{---} \text{Co} \text{---} \text{CHCH}_3 \\ | \quad \quad | \end{array} \quad 48\text{e}$$

$$\text{3, } 46\text{e}$$

$$\begin{array}{ccc}
 \begin{array}{c} (\text{CO})_5\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{CH}_3)_2] \\ \mathbf{2} \end{array} & \begin{array}{c} \text{---} (\text{CH}_3)_2\text{SO} \\ \text{---} \text{CO} \end{array} & \\
 & \downarrow & \\
 \begin{array}{c} (\text{CO})_4\text{Cr}[\text{CH}_2\text{S}(\text{O})(\text{CH}_3)_2]_2 \\ \mathbf{6} \end{array} & \begin{array}{c} \text{---} (\text{CH}_3)_2\text{SO} \\ \text{---} (\text{CH}_3)_2\text{S}(\text{O})\text{CH}_2 \end{array} & \\
 & \downarrow & \\
 & \xrightarrow[\mathbf{4a-d}]{+(\text{R}_2\text{E})_2\text{CH}_2} & \begin{array}{c} (\text{CO})_4\text{Cr} \begin{array}{c} \text{---} \text{CH}_2\text{---ER}_2 \\ \text{---} \text{ER}_2 \end{array} \text{---} \text{CH}_2 \\ \mathbf{5a-d} \end{array}
 \end{array}$$

Angew. Chem. 94 (1982) Nr. 12

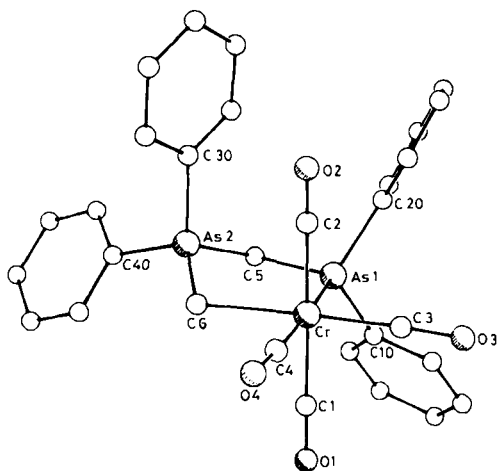


Fig. 1. Struktur des Komplexes **5d** im Kristall. Monoklin, Raumgruppe $C2/c$; $a = 2194.2(7)$, $b = 1418.5(4)$, $c = 2753.7(9)$ pm; $\beta = 138.87(2)^\circ$; $V = 5.638(3) \cdot 10^9$ pm³; $Z = 8$, $R = 0.035$. – Einige ausgewählte Bindungslängen [pm] und Winkel $^\circ$: Cr—As(1) 245.0(1), As(1)—C(5) 197.1(5), C(5)—As(2) 191.4(7), As(2)—C(6) 188.8(4), C(6)—Cr 222.1(6); CrAs(1)C(5) 109.8(2), As(1)C(5)As(2) 106.3(2), C(5)As(2)C(6) 107.6(3), As(2)C(6)Cr 113.6(2), C(6)CrAs(1) 88.1(1). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50289, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die ³¹P-NMR-Spektren (200 MHz, 25 °C, CDCl₃, ext. H₃PO₄) der gelben, kurzzeitig luftstabilen Komplexe **5a–5c** beweisen die Anwesenheit zweier verschiedenartig gebun-

dener Phosphoratome (**5a**: $\delta = 43.78$ (d), 65.47 (d), $J = 84$ Hz; **5b**: $\delta_A = 41.33$, $\delta_B = 43.09$, $J_{AB} = 81$ Hz; **5c**: $\delta = 90.58$ (d), 155.75 (d), $J = 105$ Hz). In **5d** ergeben die Methylenprotonen zwei Singulets, in **5a–5c** dagegen zwei Doppel-doublets. Die Röntgen-Strukturanalyse von **5d** (Fig. 1) bestätigt das Vorliegen eines fünfgliedrigen Metallacyclus in Briefumschlag-Konformation (Diederwinkel = 36.7°).

Die freien Ylidliganden der Komplexe **5c** und **5d** waren bisher unbekannt. Das hier beschriebene Verfahren ist somit ein allgemeiner Weg zu Komplexen mit instabilen Ylidliganden des Typs **1B**.

Eingegangen am 26. Juli,
in erweiterter Fassung am 4. Oktober 1982 [Z 107]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1934–1942

- [1] H. Schmidbaur, A. Wohlleben-Hammer, *Chem. Ber.* 112 (1979) 510; M. S. Hussain, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 721; H. Schmidbaur, W. Tronich, *Chem. Ber.* 101 (1968) 3545; K. Issleib, H. P. Abicht, *J. Prakt. Chem.* 312 (1970) 456; K. Issleib, R. Lindner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 699 (1966) 40; 707 (1967) 120.
- [2] N. Holy, U. Deschler, H. Schmidbaur, *Chem. Ber.* 115 (1982) 1379; H. Schmidbaur, U. Deschler, *ibid.* 114 (1981) 2491.
- [9] L. Weber, *J. Organomet. Chem.* 105 (1976) C9.
- [11] L. Weber, *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 780.
- [12] a) H. H. Karsch, H. Schmidbaur, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 762; b) Z. S. Novikova, A. A. Prishchenko, I. F. Lutsenko, *Zh. Obshch. Khim.* 47 (1977) 775.

NEUE BÜCHER

The Inorganic Chemistry of Biological Processes. Von M. N. Hughes. John Wiley & Sons, Chichester 1981. 2. Aufl., IX, 338 S., Paperback £ 9.90.

Die jetzt in 2. Auflage vorliegende Monographie erschien erstmals 1972. Ihr Umfang ist trotz des Reichtums neuerer Ergebnisse durch Straffung an anderer Stelle nur um 10% gewachsen; so bleibt die Paperback-Ausgabe auch für fortgeschrittene Studierende noch erschwinglich.

In elf Kapiteln werden nach einer kurzen, nützlichen physiologisch-chemischen Einleitung (Kap. 1) und einer Diskussion der Eigenschaften von Übergangsmetall-Ionen (Kap. 2) als Haupt-Themen behandelt: Kap. 3 – Physikalisch-chemische Charakterisierung von Metallproteinen und anderen metallhaltigen, biologisch aktiven Molekülen; Kap. 4 – Metallenzyme in Hydrolyse- und Gruppenübertragungsreaktionen; Kap. 5 – Übergangsmetalle in biologischen Redoxreaktionen; Kap. 6 – Stickstoff-Fixierung und -Kreislauf in der Natur; Kap. 7 – Sauerstofftransport; Kap. 8 – Transport und Speicherung von Eisen; Kap. 9 – Alkali- und Erdalkalimetalle in physiologisch-chemischen Prozessen; Kap. 10 – Metall-Ionen und Chelatbildner in der Medizin; Kap. 11 – Nichtmetalle als Spurenelemente in der Tier- und Pflanzenwelt. Über 700 Literaturzitate, zum Teil bis 1980, ermöglichen eine aktuelle Vertiefung der Lektüre.

Die Breite des Stoffes hätte ein etwas ausführlicheres Inhaltsverzeichnis und ein umfangreicheres Register verdient. So wird man bei Nucleinsäuren auf DNA und RNA

verwiesen, findet dort aber nichts. Im Text sind die Metallkomplexe von Adenosintriphosphat und Nucleinsäuren ebenso etwas zu kurz gekommen (Kap. 1, Kap. 9); allerdings ist dieses Teilgebiet der anorganischen Biochemie auch noch recht unübersichtlich. Die übrigen Kapitel geben – fast im Charakter von Review-Artikeln – gute Einführungen in die obengenannten Teilgebiete. Gelegentliche Unebenheiten in der Interpretation von Spezialbefunden sind unerheblich (S. 147: Cytochrome sind keine Hämatine; S. 149; ein Anwachsen der Fe—S-Bindungslängen bei Oxidation von Cytochrom c ist keinesfalls zu erwarten; S. 233: einfache Häme der Koordinationszahl 5 können sehr wohl hergestellt werden).

Für eine spätere (wünschenswerte!) Neuauflage sei noch vorgeschlagen, die inzwischen bekannten, durch Röntgen-Strukturanalyse gewonnenen Abbildungen ganzer Makromoleküle (z. B. Hämoglobin, Cytochrom c, Carboxypeptidase, Hefe-Phenylalanin-Transfer-Ribonucleinsäure) zu bringen und aus anorganisch-chemischer Sicht zu diskutieren, weil erst ein Versuch einer solchen Gesamtschau den Blick für die Problematik der anorganischen Biochemie weitet. Dafür könnten einige weitere komplexchemische und metallorganische Details in den Kapiteln 2 und 6 eingespargt werden.

Das sonst mit Fingerspitzengefühl geschriebene Werk ist fortgeschrittenen Studierenden sehr zu empfehlen; jede chemische Bibliothek sollte es besitzen.

Johann W. Buchler [NB 565]