

Tabelle 1. ESR-spektroskopische Beobachtungen an wäßrigen Lösungen von 2-(2-Bromethyl)-1,3-dioxolan und -1,3-dioxan; 10^{-2} M, 3 °C, H-Abstraktion durch SO_3^- -Radikalanionen (erzeugt im photolytischen Durchflußsystem aus $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ [1]). Bei pH 9 und 10 wurde Borat (10^{-2} M) als Puffer zugesetzt.

weitere Bedingungen	Vorläufer-Radikale	beobachtete Radikale [a]	Aufspaltungen [mT] 2H(α)	2H(β)
pH 4.5	6a	8a [b]	2.23	2.58
	6b	8b	2.23	2.59
pH 10	6a	9a	2.23	2.72
	6b	9b	2.23	2.73
pH 9	6	[9] > [8] [c]		
pH 10 und 10^{-2} M HPO_4^{2-}	6a	[10] \approx [9] [c]	2.22	2.64 (10a)
	6b		2.22	2.63 (10b)
pH 10 und 10^{-1} M HPO_4^{2-}	6	[10] > [9] [c]		

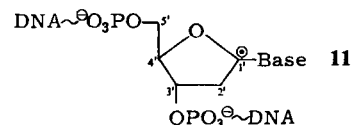
[a] Zusätzlich wurden kleine Signale von Radikalen beobachtet, die durch H-Abstraktion an Ringpositionen entstanden waren. [b] $g = 2.0026$. c) [8], [9], [10]: stationäre Konzentrationen der Spezies 8a, b, 9a, b bzw. 10a, b.

H^\bullet und Br^\bullet wurden acidimetrisch bzw. argentometrisch nachgewiesen. Nach Erzeugung der Radikale 6a und 6b durch Pulsradiolyse haben wir in beiden Fällen durch zeit aufgelöste Messung der Leitfähigkeitsänderungen (zur Methode siehe [1]) eine Halbwertszeit von $(6 \pm 1) \cdot 10^{-6}$ s bei 20 °C ermittelt. Diese ordnen wir der Bildung von 7 aus 6 zu, der eine schnelle Abfangreaktion mit Wasser unter Bildung von 8 und H^\bullet folgt; in alkalischer Lösung findet eine Ringöffnung statt ($8 \rightarrow 9$, Tabelle 1).

In Gegenwart von Phosphat findet eine Konkurrenzreaktion ($7 \rightarrow 10$) statt; bei pH 10 und 10^{-2} M Phosphat entstehen die Radikale 9 und 10 nebeneinander in gleicher Konzentration (Tabelle 1); somit sind die Reaktionen $7 \rightarrow 10$ und $7 \rightarrow 8$ etwa gleich schnell. Dann gilt $k(\text{HPO}_4^{2-}) \cdot [\text{HPO}_4^{2-}] = k(\text{H}_2\text{O})$. Unter der Annahme, die Reaktion mit Phosphat sei diffusionskontrolliert ($k(\text{HPO}_4^{2-}) \approx 5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$), ergibt sich eine Halbwertszeit von ca. 10^{-8} s, die wir der Lebensdauer der Trimethylen-Radikalkationen 7 in Wasser zuordnen. Lebensdauern dieser Größenordnung haben Kationen des Typs

$\text{ArylC}^+(\text{CH}_3)\text{OCH}_3$ in Wasser^[2]; die Kationen $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{C}^+$ und $\text{ArylC}^+(\text{OCH}_2)_2$ sind langlebiger^[3].

Die Halogenidabspaltung vom C-3 eines Alkylradikals mit dem ungepaarten Elektron an C-1 ist noch nicht beschrieben worden. Ob der Abspaltung von Br^\bullet eine 3,1-Bromwanderung^[4] vorausgeht, bleibt offen. Die Bildung der Ionen Br^\bullet und 7 in Wasser wird durch Solvatation ermöglicht. Eine Deprotonierung der Radikalkationen zu Allylradikalen wurde nicht beobachtet.



Die Abspaltung von Br^\bullet aus 6 betrachten wir als Modellreaktion für radikalinduzierte Strangbrüche von DNA in Wasser^[5]; danach könnten vielleicht auch DNA-1'-Radikale 11 unter Strangbruch Phosphorsäureestergruppen aus der 3'-Position (oder in weiterer Analogie aus der 5'-Position) abspalten.

Eingegangen am 21. Februar,
in veränderter Fassung am 15. April 1983 [Z 281]

- [1] $\tau_{1/2}(1) \leq 4 \cdot 10^{-8}$ s, da 1 mit O_2 nicht abfangbar ist; $\tau_{1/2}(2) = 10^{-4}$ s in H_2O : G. Behrens, E. Bothe, G. Koltzenburg, D. Schulte-Frohlinde, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1980, 883; *ibid.* 1981, 143. Dort ist nur der Zerfall des zu 1 analogen Radikals mit Cl^\bullet als Abgangsgruppe aufgeführt; Radikale mit Br^\bullet (1) oder mit F^\bullet als Abgangsgruppe verhalten sich aber genauso.
- [2] P. R. Young, W. P. Jencks, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8283; Lebensdauern durch Abfangreaktionen bestimmt.
- [3] R. A. McClelland, M. Ahmad, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 7031; extrapolierte Lebensdauern aus Stopped-Flow-Experimenten in stark sauren Lösungen.
- [4] Die 1,3-Wanderung einer CN-Gruppe in einem Radikal wurde vor kurzem beschrieben, A. Bury, P. Bougeard, S. J. Corker, M. D. Johnson, M. Perlmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1982, 1367.
- [5] Modellreaktionen für Strangbrüche der DNA-4'-Radikale: G. Behrens, G. Koltzenburg, D. Schulte-Frohlinde, *Z. Naturforsch. C37* (1982) 1205.

NEUE BÜCHER

Carbocationic Polymerization. Von J. P. Kennedy und E. Maréchal. John Wiley and Sons, Chichester 1982. XX, 510 S., geb. £ 55.50.

Die technische Gewinnung von Polymeren durch kationische Polymerisation beschränkt sich einerseits auf wenige Monomere, z.B. Isobutylen, Vinylether und Trioxan. Andererseits befassen sich aber schätzungsweise 5–7% aller wissenschaftlichen Publikationen auf dem Polymergebiet mit Mechanismus, Kinetik oder Thermodynamik der kationischen Homo- und Copolymerisation, mit Monomer- oder Oligomersynthesen.

Es ist daher sehr zu begrüßen, daß jetzt von zwei kompetenten Autoren, aufbauend auf ihren langjährigen eigenen Arbeiten, ein breit angelegter Überblick über dieses noch in ständiger Entwicklung befindliche Gebiet gegeben wird.

In zwei einleitenden Kapiteln werden die Besonderheiten der kationischen Polymerisation hervorgehoben sowie einige allgemeine Begriffe und die Nomenklatur erläutert. Als „kationische Monomere“ werden Verbindungen defi-

niert, die „kationisierbar“ und befähigt sind, andere Moleküle der gleichen Verbindung wiederum zu kationisieren, unabhängig davon, ob sich auf diese Weise ein Hochpolymer bildet. In einer Tabelle sind etwa 200 Verbindungen (mit wenigen Ausnahmen ungesättigte Kohlenwasserstoffe) zusammengestellt, die dieser Definition entsprechen. Die meisten bilden allerdings nur Oligomere. Leider ist zu dieser Tabelle keine Literatur zitiert; der Leser wird auf ein früher erschienen Buch von J. P. Kennedy verwiesen (Cationic Polymerization of Olefins: A Critical Inventory; Wiley, Chichester 1975). Weitere Tabellen enthalten häufig gebrauchte Initiatoren vom Typ der Brønsted-Säuren, Carbokationen-Salze und Friedel-Crafts-Verbindungen. Sehr eingehend wird im Kapitel 4 die Chemie der carbokationischen Polymerisation behandelt. An den am besten untersuchten Monomeren wie Styrol, Isobutylen, Vinylether und einigen längerkettigen α -Olefinen werden Initiierungsreaktionen (einschließlich Photo- und Elektroinitiierung), Wachstums-, Abbruch- und Übertragungsreaktionen sowie die von Kennedy entwickelte „Inifer-Metho-

de“ beschrieben. Der Schwerpunkt liegt hierbei auf den chemischen Aspekten. Es folgt ein relativ kurzes Kapitel über die Kinetik.

Besonders hervorzuheben sind die Kapitel 6 und 8 über die Bildung von Copolymeren. Nach einer kritischen Diskussion der Methoden zur Parameter-Bestimmung werden in einer Tabelle für 643 Polymerisationssysteme (ohne Oxacyklen) die r_1 - und r_2 -Werte nach Literaturangaben und nach Neuberechnung mit der Kelen-Tüdös-Methode zusammengestellt. Ferner werden theoretische Ansätze zur Berechnung der Reaktivitäten und der Einfluß der experimentellen Bedingungen sowie der sterischen und elektronischen Faktoren diskutiert. Sehr anregend ist das Kapitel über Block- und Pfropf-Copolymere, die mit carbokationischen Reaktionen erhalten werden. Das Kapitel über „Macromolecular Engineering“ vermittelt den Eindruck, daß sich dieses Gebiet sehr im Fluß befindet und die Möglichkeiten noch nicht ausgeschöpft sind. Das letzte Kapitel gibt einen kurzen Abriss über die industriellen Prozesse und technologischen Aspekte mit Betonung der Polyisobutylene und Polyvinylether. Ein kurzes, von R. W. Lenz und J. E. Chandler verfaßtes Kapitel beschreibt an wenigen Beispielen die nach einem Friedel-Crafts-Alkylierungsmechanismus verlaufenden Polykondensationen (Step-Growth Polymerizations).

Jedem Kapitel ist ein umfangreiches Literaturverzeichnis, alphabetisch geordnet nach Autoren, angefügt (eine Numerierung der Zitate wäre gerade hier bedeutend zweckmäßiger gewesen). Das Sachregister ist genügend ausführlich und sehr hilfreich. Druck und Formelsatz sind gut und bis auf einige Kleinigkeiten fehlerfrei. Auf Seite 437 stimmen die Formeln nicht mit dem Text überein; anstatt Styrol bzw. PSt müßte Isobutylen bzw. PiB stehen. Die Diskussion des Vinylamins auf Seite 33 dürfte sich erübrigen, da dieses Monomer nicht existiert.

Dieses Buch kann allen, die auf dem Gebiet der Polymerchemie tätig sind oder sich schnell einen umfassenden Überblick verschaffen wollen, bestens empfohlen werden. Es wäre auch wünschenswert, wenn fortgeschrittene Chemiestudenten es in ihren Institutsbibliotheken vorfinden und dadurch zur Lektüre angeregt würden.

Rolf C. Schulz [NB 590]

Multiple Bonds between Metal Atoms. Von F. A. Cotton und F. R. Walton. John Wiley and Sons, Chichester 1982. XIV, 466 S., geb. £ 35.00.

Die Autoren berichten über ein junges Gebiet der Chemie, an dessen Erschließung und Ausweitung sie maßgeblich beteiligt waren: Mehrfachbindungen zwischen Übergangsmetallatomen. 1964 deutete Cotton den sehr kurzen ReRe-Abstand im $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$ -Ion mit der Annahme einer Vierfachbindung zwischen den Metallatomen. Die Folgezeit brachte eine Bestätigung und Übertragung der Idee auf Zweikernkomplexe anderer Metalle; 15 Jahre später war der Bach zu einem reißenden Strom mit nahezu 100 Publikationen im Jahr aus vielen Arbeitskreisen geworden. Daher war der Zeitpunkt gut gewählt, die inzwischen unübersichtliche Vielzahl von Einzelarbeiten in einer Monographie zu ordnen.

Der erste Abschnitt ist einem „historischen Abriss“ (und der Prioritätsklärung) gewidmet. In sechs Abschnitten auf insgesamt 300 Seiten schließt sich die Behandlung von Einzelsystemen an: Vierfachbindungen zwischen Re- und Tc-Atomen, zwischen Mo- und W-Atomen sowie zwischen

Cr-Atomen; Dreifachbindungen, Doppelbindungen und schließlich Einfachbindungen in Dirhodium- und hierzu isoelektronischen Komplexen. Ein letzter Abschnitt faßt unter der Überschrift „Physikalische, spektroskopische und theoretische Ergebnisse“ all das zusammen, was zum quantitativen Verständnis der Stabilitäten, der Strukturen und der chemischen Bindung in derartigen MM-gebundenen Zweikernkomplexen bekannt ist. Die Monographie vermittelt einen umfassenden Überblick über die Präparation und strukturelle Charakterisierung, über chemische Umsetzungen und katalytische Aktivitäten einer faszinierenden Stoffklasse vor dem Hintergrund eines modernen Verständnisses der chemischen Bindung. Dabei wird das bisher Verstandene behandelt, aber auch das bisher Ungeklärte kommt hinreichend zur Sprache. So entzieht sich die Länge der MM-Bindungen einer einfachen Korrelation von Bindungsordnung und Bindungslänge, wie sie jeder Chemiker für die Mehrfachbindungen zwischen Hauptgruppenelementen kennt.

Es ist üblich, bei einer Buchbesprechung den möglichen Kreis von Lesern zu umreißen. Themenstellung und Darbietung machen das Buch für jeden Chemiker interessant, ob er sich nun allgemein dafür interessiert, was außer der CC-Dreifachbindung noch möglich ist oder ob er nach Details bei einer neuen Stoffklasse sucht. Der Rezensent sieht eigentlich nur eine Einschränkung bei den möglichen Käufern des Buches: Der Preis ist recht hoch; aber dies gilt wohl inzwischen für jedes Fachbuch.

Es ist ferner üblich, Kritik zu äußern. Hier gibt es wenig, höchstens die Tatsache, daß der Diskussion „superkurzer“ CrCr-Bindungen (ca. 185 pm) an mehreren Stellen des Buches Raum gegeben wird, ja dem Chrom sogar ein eigenes Kapitel gewidmet ist, ohne daß der (inzwischen reproduzierte, *J. Phys. Chem.* 86 (1982) 3914) kurze und mit einer Sechsfachbindung interpretierte Abstand von 168 pm im Cr_2 -Molekül erwähnt wird.

Arndt Simon [NB 586]

Chemical and Enzymatic Synthesis of Gene Fragments. A Laboratory Manual. Herausgegeben von H. G. Gassen und A. Lang. Verlag Chemie, Weinheim 1982. X, 250 S., geb. DM 78.00.

Das vorliegende Buch, das im wesentlichen aus den redigierten Protokollen eines EMBO-Kurses hervorgegangen ist, beschreibt den aktuellen Stand der chemischen und enzymatischen Synthese von DNA. Das Buch schließt insofern eine Lücke, als es das Methodische und Experimentelle in den Vordergrund stellt und somit eine wertvolle Sammlung von Methoden für die Synthese, Reinigung und Analyse von DNA- und RNA-Fragmenten ist. Von den Beiträgen des chemischen Teils seien ein Überblick über die Synthese geschützter 2'-Desoxyribonucleoside, die Synthese von DNA-Dimeren sowie die Synthese von Oligodesoxynucleotiden an polymeren Trägern nach der Phosphatriester- und Phosphitriestermethode genannt. Im biochemischen Teil werden unter anderem die Ligation von DNA-Fragmenten, die Konstruktion von rekombinierten Plasmiden und die Verwendung von RNA-Ligase für die Synthese von Oligonucleotiden beschrieben.

Schließlich ist ein Kapitel der Reinigung und Analyse von DNA- und RNA-Fragmenten durch HPLC- und Sequenzierungsmethoden gewidmet. Es liegt sicher in der Natur der Sache, daß das Werk Geschlossenheit im Hinblick auf die Themenauswahl vermissen läßt. Dessen unge-