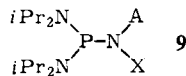


Monoolefinen oder konjugierten Dienen oder Dimethylsulfid auf. Alle diese Befunde zeigen, daß das λ^3 -Phosphinonitren als Nitrilo- λ^5 -phosphan reagiert. Dies ist völlig in Einklang mit der berechneten Struktur mit polarisierter Phosphor-Stickstoff-Dreifachbindung^[3]. Es ist bemerkens-



wert, daß anders als bei tetra- oder pentakoordinierten Phosphoraziden^[9] keine Curtius-Umlagerung eintritt; auch dies spricht für die Stabilisierung des Nitrens.

Eingegangen am 29. Februar,
in veränderter Fassung am 24. April 1984 [Z 729]

[1] a) G. Bertrand, G. Trinquier, P. Mazerolles, *J. Organomet. Chem. Libr. Organomet. Chem. Rev.* 12 (1981) 1; b) L. E. Gusel'nikov, N. S. Nametkin, *Chem. Rev.* 79 (1979) 529; c) R. Appel, F. Knoll, I. Ruppert, *Angew. Chem.* 93 (1981) 771; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 731; d) E. Fluck, *Top. Phosphorus Chem.* 10 (1980) 193; e) M. Regitz, G. Maas, *Top. Current Chem.* 97 (1981) 71; f) B. Pötter, K. Seppelt, *Angew. Chem.* 96 (1984) 138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 150.

[2] R. Appel, V. Barth, J. Peters, *Int. Conf. Phosphorus Chemistry*, Halle 1979; R. Appel, J. Peters, R. Schmitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 475 (1981) 18.
[3] G. Trinquier, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6969.
[4] O. J. Scherer, W. Glabel, *Chem.-Ztg.* 99 (1975) 246.
[5] K. C. Paciorek, R. Kratzer, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 594; G. Tesi, C. P. Haber, C. M. Douglas, *Proc. Chem. Soc.* 1960, 219.
[6] H. G. Schäfer, Dissertation, Universität Bielefeld 1981; D. A. Wildbrecht, Dissertation, Universität Bielefeld 1981.
[7] Ohne UV-Bestrahlung oder beim Erhitzen auf über 70°C fand innerhalb von 12 h keine Reaktion statt.
[8] 2: ^{31}P -NMR (C_6H_6): $\delta = +34$; ^1H -NMR (C_6H_6): $\delta = 1.17$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 1.22 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 3.42 (m, 4 H), 3.45 (d, 3 H, $^3J_{\text{PH}} = 12$ Hz); MS: m/z 277 (M^+). - 3: ^{31}P -NMR (C_6H_6): $\delta = +32.2$; ^1H -NMR (C_6H_6): $\delta = 1.21$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.25$ Hz), 1.32 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 6.25$ Hz), 2.59 (d, 6 H, $^3J_{\text{PH}} = 9.5$ Hz), 3.46 (m, 4 H); IR (KBr): 1306 cm^{-1} (P=N); MS: m/z 290 (M^+). - 4: ^{31}P -NMR (C_6H_6): $\delta = -7.9$; ^1H -NMR (C_6H_6): $\delta = 0.27$ (s, 9 H), 1.24 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 1.27 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 3.53 (m, 4 H); IR (C_6H_6): 1265 cm^{-1} (P=N); MS: m/z 354 (M^+). - 5: ^{31}P -NMR (C_6H_6): $\delta = +18$; ^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 1.18$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 1.22 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 2.53 (br. s, 2 H), 3.40 (m, 4 H); IR (CCl_4): 3485, 3355, 3200 (NH_2), 1210 cm^{-1} (P=O); MS: m/z 263 (M^+). - 6: ^{31}P -NMR (C_6H_6): $\delta = +6.4$; ^1H -NMR (C_6D_6): $\delta = 1.17$ (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 1.20 (d, 12 H, $^3J_{\text{HH}} = 7$ Hz), 3.30 (m, 4 H), 7.05 (m, 5 H); IR (C_6H_6): 2165 (N=C=O), 1315 cm^{-1} (P=N); MS: m/z 364 (M^+).
[9] A. Baceiredo, J. P. Majoral, G. Bertrand, *Nouv. J. Chim.* 7 (1983) 255; M. Mulliez, J. P. Majoral, G. Bertrand, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 285; J. P. Majoral, G. Bertrand, A. Baceiredo, M. Mulliez, R. Schmutzler, *Phosphorus Sulfur* 18 (1983) 221.

NEUE BÜCHER

Carbanion Chemistry. Von R. B. Bates und C. A. Ogle. Springer-Verlag, Berlin 1983. VII, 117 S., geb. DM 48.00.

Titel und Umfang des Werks lassen auf eine Einführung in die Carbanionen-Chemie hoffen; hier besteht ein Nachholbedarf, denn die „neueste“ Einführung ist bereits zehn Jahre alt.

Doch schon das Vorwort offenbart, daß die Autoren ihren Anspruch viel niedriger setzen: "This book was prepared with the idea of collecting some of the multitudinous new literature on carbanions and presenting it along with the fundamentals of carbanion chemistry". Es verspricht ferner einen Schwerpunkt bei Ergebnissen aus den Jahren 1976–1982 mit etwa der Hälfte der 785 Literaturzitate.

In acht Kapiteln (74 S.) werden Struktur, Herstellung und Reaktionsweise von Carbanionen sowie von Organoalkalimetall-, -erdalkalimetall-, -aluminium-, -zink- und -cadmium-Verbindungen sehr komprimiert behandelt. Auf Kapitel IX (2 S.), „Carbanion Equivalents“, hätten die Autoren ohne Substanzverlust verzichten können; die Zusammenstellung (recht willkürlich) ausgewählter Literaturhinweise auf Syntheseäquivalente für nicht unmittelbar zugängliche Carbanionen ist ohne Kommentar kaum eine Hilfe. Die Alternative – eine ausführliche Einbeziehung von präparativen Anwendungen – würde den Rahmen des schmalen Bandes sprengen.

Bei der gebotenen Informationsfülle auf engstem Raum können Probleme nur angedeutet und tiefere Einsichten nicht vermittelt werden. Versuche, übergeordnete Gesichtspunkte herauszuarbeiten, werden nur gelegentlich unternommen und fallen dann meist sehr oberflächlich aus. So bekommt man über die Regioselektivität der elek-

trophilen Substitution von Dianionen (einem Arbeitsgebiet von Bates) nur die folgende „Bauernregel“ mit (S. 42): „... the first reaction with an electrophile will occur where the last proton came off (assuming the dianion was generated by removal of protons)“. Abgesehen davon, daß die Regel oft nicht zutrifft (unter anderem schon deshalb, weil verschiedene CH-Säuren als Vorstufe desselben Dianions dienen können), vermißt der Leser eine Begründung, welche ihm zur Einsicht verhilft.

Neuere Entwicklungen, welche heute die Carbanionen-Literatur beherrschen und die schon 1981 in voller Blüte standen (z. B. die stereoselektive Substitution von Carbanionen, die Veränderung der Selektivitäten durch Metall-austausch, die durch Heteroatome gerichtete Lithiierung), sind für den Insider zwar erkennbar, doch gehen sie in der Gleichförmigkeit des Materials unter.

Möchten die Autoren vielleicht nur ein Hilfsmittel für das rasche Auffinden neuerer Originalliteratur bieten? Aber auch dann sind einige Minuspunkte anzumerken. So lösen sie ihr im Vorwort gegebenes Versprechen nicht voll ein, denn aus dem Jahr 1982 werden nur fünf Arbeiten (davon drei eigene) zitiert. Auch konnte der Rezensent nicht feststellen, unter welchen Gesichtspunkten die Literatur ausgewählt wurde. Darüber, welche Arbeiten die wichtigsten sind, läßt sich gut streiten. Unabhängig davon jedoch fällt auf, daß die Literatur aus dem deutschsprachigen Raum stark unterrepräsentiert ist; nur wenige Arbeitsgruppen aus diesem Bereich werden ihre Beiträge ausreichend gewürdigt sehen. Die Zahl der Zitate (von insgesamt 785) ist ein grobes, aber gleichwohl bezeichnendes Maß: Seebach (21), Schlosser (6), Schöllkopf (5), Kauffmann (4), Hüinig (2), Bestmann (1), R. R. Schmidt (1), Reetz (1), usw. Auch grundlegende Arbeiten bleiben unerwähnt. Der Le-

ser erfährt beispielsweise nichts über das überaus nützliche Allopolarisierungs-Prinzip (*Gompper*, Übersicht 1976) oder von *Boches* Arbeiten zur Torsionsdynamik von Allylanionen; die Reihe ließe sich fortsetzen. Ärgerlich ist auch, daß Übersichten nicht als solche gekennzeichnet sind und daß ein Autorenregister fehlt.

Die Zahl der Fehler und Druckfehler hält sich im normalen Rahmen. Trotz der angesprochenen Unzulänglichkeiten ist das Buch allen zu empfehlen, die sich mit Carbanionen befassen, denn in der Fülle wird ein jeder Arbeiten entdecken, die ihm entgangen sind. Dem Neuling jedoch sei zuvor die packende Lektüre des (1973 im gleichen Verlag erschienenen) „Schlosser“ – Struktur und Reaktivität polarer Organometalle – nahegelegt.

Dieter Hoppe [NB 641]

Institut für Organische Chemie
der Universität Göttingen

Chemical and Biological Generation of Excited States. Herausgegeben von *W. Adam* und *G. Cilento*. Academic Press, New York 1982. XI, 388 S., geb. \$ 59.50.

Die ersten sieben Kapitel des vorliegenden Buches befassen sich detailliert mit der Erzeugung von angeregten Zuständen in chemischen Systemen. Mehrere Abschnitte sind der Chemie der Dioxetane gewidmet; dabei wird auf Synthese, chemische Charakterisierung, Aktivierung (durch Energiezufuhr auf chemischem und auf photochemischem Wege) sowie auf photophysikalische und photochemische Umwandlungen der angeregten Zustände eingegangen. Über die Techniken für ihren Nachweis und die Verfahren zur Berechnung von Anregungsausbeuten wird ein kritischer und systematischer Überblick gegeben. Das Kapitel von *W. Adam* bietet eine nützliche und umfassende Einführung in die Chemie der Dioxetane, so daß es dem Leser leichtfallen sollte, sich mit den anderen Themen des Buches zu befassen. Außerdem sind die Aktivierungsparameter von mehr als 50 gut untersuchten 1,2-Dioxetanen zu finden. Im allgemeinen diskutiert der Autor die Chemie dieser viergliedrigen cyclischen Peroxide anhand bekannter Grundvorstellungen; dies ermöglicht es dem Leser, leicht selbst Vergleiche zu ziehen, z. B. die Chemilumineszenz von Dioxetanen in Lösung und in der Gasphase zu bewerten. Die Chemilumineszenz in Lösung, die von Elektronentransferreaktionen herrührt (Elektrochemilumineszenz), wird hier auf theoretischer Basis analysiert, und es werden mechanistische Implikationen für die Erzeugung des emittierenden Zustands sowie experimentelle Techniken präsentiert. Diese Beiträge zur Chemie angeregter Zustände (vor allem angeregter Carbonylverbindungen, die durch Aktivierung von Dioxetanen entstehen) fassen allgemeine und wichtige Konzepte zusammen, ohne simpel oder nur aufzählend zu sein. Dem interessierten Chemiker oder Biologen, der angeregte Zustände erzeugen möchte, werden wertvolle aktuelle Informationen zur Verfügung gestellt.

Die letzten vier Kapitel behandeln die Erzeugung angeregter Spezies in biologischen Systemen. Die mögliche Bildung von Singulett-Sauerstoff bei einigen enzymatischen Reaktionen wird zusammen mit Prozessen, welche die Beteiligung von Singulett-Sauerstoff vortäuschen können, diskutiert. Außer der Chemilumineszenz in nativen Systemen wird auch die Fluorophor-vermittelte Chemilumineszenz berücksichtigt; die Vorzüge solcher Chemilumineszenz-Sonden für die Untersuchung biologischer Oxidationen sind aufgelistet. Auf die Nachteile des Einbringens ei-

ner Fremdsubstanz in ein biologisches System wird allerdings nicht eingegangen. Hervorragend ist das Kapitel über die elektronische Anregung bei biologischen Dunkelreaktionen. Der Autor *G. Cilento* und seine Gruppe untersuchen seit langem systematisch die Bildung angeregter Moleküle, die der Zelle eine Photochemie ohne Licht ermöglichen. Der Abschnitt behandelt das Auftreten angeregter Zustände und ihre Rolle bei biologischen Vorgängen. Die Möglichkeit, daß eine der Rollen der Peroxidasen und einiger interner Monooxygenasen die Bildung eines elektronisch angeregten Produktes ist, wird hier auf experimentell gesicherter Basis erwogen. Zweifellos kann sich ein Biologe nach diesen fundierten Versuchen zu ihrer Charakterisierung und Definition von der „Photobiochemie ohne Licht“ angezogen fühlen.

Alles in allem bietet das Buch eine aktuelle Zusammenstellung des Gebiets und kann jedem empfohlen werden, der sich für angeregte Zustände in Chemie und Biologie interessiert.

Enrique Cadenas [NB 622]

Institut für Physiologische Chemie
der Universität Düsseldorf

Copper Coordination Chemistry: Biochemical and Inorganic Perspectives. Herausgegeben von *K. D. Karlin* und *J. Zubieta*. Adenine Press, Guilderland 1983. 498 S., geb. \$ 69.00.

Das Buch ist eine Zusammenfassung der „1st Conversation in Copper Coordination Chemistry“ vom 1. bis 4. Juni 1982 an der Albany State University. Es präsentiert eine Reihe von Arbeiten über die Rolle von Kupfer in biologischen und anorganischen Elektronentransportprozessen und in der allgemeinen Katalyse sowie neuere Entwicklungen in der Chemie von Cu^+ - und Cu^{II} -Komplexen mit stickstoff- und sauerstoffhaltigen Liganden. Die beiden Herausgeber möchten mit diesem Band eine Verbindung zwischen der klassischen anorganischen Chemie und der Biologie knüpfen. Bioanorganiker versuchen über die Kenntnis der strukturellen und elektronischen Eigenschaften aktiver Zentren von Proteinen und Enzymen Einblick in deren komplizierte und vielschichtige Wirkungsweisen zu gewinnen. Wichtige Informationen liefern dabei chemische und spektroskopische Untersuchungen an einfachen, niedermolekularen Modellkomplexen im Vergleich mit den entsprechenden hochmolekularen, biologisch aktiven Verbindungen.

In seinem einleitenden Überblick charakterisiert *E. Solomon* bekannte Cu-Enzyme und -Proteine durch spektroskopische Methoden und betont die Notwendigkeit, Grundlagen an anorganischen Komplexen zu erarbeiten. Zu den Spektroskopiearten, die auch in den folgenden Beiträgen wiederholt zur Analyse herangezogen werden, zählen Absorptionsübergänge im UV/VIS-Bereich, EPR, CD und MCD sowie die relativ neue EXAFS-Spektrometrie.

Mit einer EXAFS-Auswertung des zweikernigen Bindungszentrums mehrerer Derivate von Arthropoden- und Molluskenhämocyanin beginnen *T. G. Spiro* et al. den ersten Teil des Buches, der Arbeiten über Spektroskopie, Kinetik, Struktur und Redoxverhalten zusammenfaßt. Darin wird der sterische und elektronische Einfluß unterschiedlicher Liganden auf die Koordination um Cu^I und Cu^{II} wie auch auf das $\text{Cu}^{II}/\text{Cu}^I$ -Potential untersucht. Neben den bereits erwähnten Methoden tragen auch Ergebnisse von Röntgen-Strukturbestimmungen, Cyclovoltammetrie, cou-