

Abb. 2. Verknüpfung im C_4B_6 -Carboran-Gerüst 2 [a].

^{11}B -Gerüst-atome $\delta(^{11}B)$	Intensität	^{13}C -Gerüst-atome $\delta(^{13}C)$	Intensität
a -20.7	2	e -6.3	1
b -6.3	1	f 29.2	2
c 6.7	2	g 37.9	1
d 50.3	1		

[a] Durchgezogene Linien = nachgewiesene Verknüpfung; COSY: [14-16] a-d, a-c, $^{13}C\{^1H, ^{11}B\}$ [17]: a-c, a-f, d-c, d-f, c-g; gestrichelte Linien = angenommene Verknüpfung.

sen werden^[18]. Anzahl und Intensitäten der NMR-Resonanzen für die Gerüst-atome und die nachgewiesenen Verknüpfungen sind am besten mit der in Abbildung 1b gezeigten Struktur vereinbar, die sich vom Decaboran(14) formal durch vierfache BH_2/Cet -Substitution ableitet. Eine Aussage über Anzahl und Art der geöffneten Dreiecksflächen des Polyeders ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich. Die ^{13}C -NMR-Resonanzen der C(e,g)-Ethylgruppen sind bei Raumtemperatur und darüber merklich verbreitert und deuten damit eine fluktuierende Struktur des C_4B_6 -Gerüsts an.

Eingegangen am 22. März,
in veränderter Fassung am 7. Mai 1984 [Z 771]

- [1] R. Köster, G. W. Rotermund, *Tetrahedron Lett.* 1964, 1667.
- [2] a) R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, *Angew. Chem.* 78 (1966) 777; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 730; b) R. Köster, H.-J. Horstschäfer, P. Binger, P. K. Mattschei, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 1339; c) R. Köster, B. Wrackmeyer, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 704.
- [3] Sämtliche elementaranalytischen Daten von 2 (weiße Kristalle, Subl. > 270°C) sind mit der Summenformel $C_{24}H_{50}B_6$ in Einklang. - 1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3$) [6]: δ = 1.94 (m, 2H), 1.76 (m, 4H), 1.64 (q, 2H), 1.49 (q, 2H), 1.19 (t, 6H), 1.02 (m, 20H), 0.80 (m, breit, 14H). - ^{11}B -NMR (64.2 MHz, +28°C, $CDCl_3$): δ = 50.3 ($W_{1/2}$ = 330 Hz), 6.7 (190), -6.3 (115), -20.7 (80) im Verhältnis 1:2:1:2. - $^{13}C\{^{11}B\}$ -NMR (50.3 MHz, CD_2Cl_2) [6]: Gerüst-atome: δ = 37.9 (br, 1C), 29.2 (s, 2C), -6.7 (s, 1C); Ethylreste: δ = 20.64 (t, 1C), 20.45 (t, 2C), 20.30 (t, 1C), 16.50 (q, 1C), 14.40 (q, 2C), 12.60 (q, 1C), 11.97 (q, 2C), 11.15 (q, 1C), 10.85 (q, 2C), 10.36 (q, 1C), 9.7 (t, 1C), 9.7 (t, 2C), 6.5 (t, 2C), 4.2 (t, 3C).
- [4] ^{129}I : Unter striktem Feuchtigkeits- und Luftausschluss läßt man auf 7.82 g (38.7 mmol) 1 in 50 mL THF 1.98 g (50.6 mmol) Kalium (ein Stück) unter Rühren 4 d bei ca. 20°C einwirken. Nach Abpipettieren der tiefdunkelbraunen Flüssigkeit von 0.16 g (4.1 mmol) überschüssigem Kalium (Kugel) (effektiver Verbrauch: 1.2 mmol K/mmol 1) filtriert man von wenig Schwebstoffen ab und erhält eine schwach paramagnetische (strukturiertes ESR-Signal), dunkle THF-Lösung von ^{129}I [mit 0.96 mmol K/mL Lösung (acidimetrische Titration)]. - ^{11}B -NMR (32.1 MHz, THF): δ = 13.2 (\approx 51%), -13.9 (\approx 32%), -36.4 (\approx 17%). - 2: Zu 14 mL Lösung von ^{129}I [13.4 mmol K] in THF tropft man unter Rühren bei ca. 20°C in 50 min eine Lösung von 1.74 g (6.85 mmol) Iod in 25 mL THF. Dabei ($T_{max} \approx 50^\circ C$) hellt sich die Lösung unter Abscheiden von KI auf. Nach 2 h bei ca. 20°C wird von 2.0 g (90%) KI abfiltriert und die Lösung im Vakuum (15 mPa) vollständig eingedunstet. Der ölig-feste Rückstand wird in 3 mL Diethylether aufgenommen, restliches KI (\approx 200 mg) wird abfiltriert, und aus der Lösung kristallisiert beim Abkühlen (-78°C) farbloser 2 aus. Die überstehende Lösung wird abpipettiert, und die Kristalle werden mit tiefgekühltem ($\leq -70^\circ C$) Diethylether gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum erhält man 440 mg (17%) reines (GC: 99.6%) 2. Aus dem Filtrat gewinnt man durch Einengen im Vakuum (15 mPa) 1.8 g braunen, viskosen Rückstand, der laut ^{11}B -NMR-Spektrum ca. 34% unumgesetztes 1 und 2 (ca. 45% Ausbeute) enthält. Die Gesamtausbeute an 2 beträgt ca. 62%.
- [5] Massenspektren: Dr. D. Henneberg, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- [6] 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Dr. R. Benn und Dr. R. Mynott, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.

- [7] R. Köster, Y. Morita, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 714 (1967) 70.
- [8] W. R. Scheidt, Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim a. d. Ruhr.
- [9] Bekannt sind nur die an den Boratomen peralkylierten $H_4C_4B_6R_6$ -Adamantane ($\delta(^{11}B) \approx 65$): a) $R = CH_3$; M. P. Brown, A. K. Holliday, G. M. Way, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1975, 148; b) $R = C_2H_5$; [2b].
- [10] Vgl. Diskussion der $C_nB_{12-n}H_{12}$ -Polyeder ($n = 2-12$) in R. N. Grimes, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 26 (1983) 57f. und 114f.
- [11] Vgl. oxidative Fusion zu $R_4C_4B_6H_8$ -Carboranen: a) W. M. Maxwell, V. R. Miller, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 7116; *Inorg. Chem.* 15 (1976) 1343; b) J. R. Pipal, R. N. Grimes, *ibid.* 18 (1979) 263; c) [10], S. 73-77.
- [12] R. J. Wiersema, R. L. Middaugh, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 5078; R. L. Middaugh, F. Farha, Jr., *ibid.* 88 (1966) 4147.
- [13] M. E. O'Neill, K. Wade in R. N. Grimes: *Metal Interactions with Boron Clusters*, Plenum Press, New York 1982, S. 19-23; *Polyhedron* 3 (1984) 199.
- [14] A. Bax: *Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance in Liquids*, Delft University Press, Dordrecht 1982; R. Benn, H. Günther, *Angew. Chem.* 95 (1983) 381; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 390.
- [15] COSY = Correlated Spectroscopy; Impulsfolge ($D_1 - (\pi/2) - t_1 - (\pi/2) - t_2$), wobei D_1 (ca. 0.3 s) die zur Gleichgewichtseinstellung des Spinsystems notwendige Zeit ist, t_1 entsprechend der Datenzahl und der spektralen Breite der F_1 -Dimension inkrementiert wird und t_2 die Acquisitionszeit entsprechend des normalen 1D-NMR-Spektrums darstellt. Die Spektren wurden an einem BRUKER-WP200-Gerät registriert. Die spektrale Breite betrug 6000 Hz in der F_1 - und F_2 -Achse. Die Datenmatrix betrug 256 (t_1) \times 512 (t_2) Punkte und wurde je einmal aufgefñllt (Lorentz-Gauss-Transformation in beiden Dimensionen). Die Zuordnung der Kreuzsignale erfolgte nach doppelter Fourier-Transformation [16].
- [16] T. L. Venable, W. C. Hutton, R. N. Grimes, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 29.
- [17] Aufgenommen wurde ein 50.3 MHz- $^{13}C\{^1H$ -Breitband]-NMR-Spektrum von 2 in $CDCl_3$ (ca. 5%) bei 28°C. Damit verglichen wurden: a) $^{13}C\{^1H, ^{11}B(50.3)\}$: Effekt bei ^{13}C (29.2), schwach bei ^{13}C (-6.7) und deutlich bei B(50.3)- $^{13}CH_2$; b) $^{13}C\{^1H, ^{11}B(+6.7)\}$: Effekt bei ^{13}C (37.9), schwach bei ^{13}C (29.2) und deutlich bei B(+6.7)- $^{13}CH_2$; c) $^{13}C\{^1H, ^{11}B(-6.3)\}$, Effekt deutlich nur bei B(-6.3)- $^{13}CH_2$; d) $^{13}C\{^1H, ^{11}B(-20.7)\}$, Effekt bei ^{13}C (-6.7), schwach bei ^{13}C (29.2) und deutlich bei B(-20.7)- $^{13}CH_2$.
- [18] Dies ist eine Folge relativ kleiner skalarer Kopplungen $^1J(^{13}C^{11}B)$ und $^1J(^{11}B^{11}B)$; vgl. [16].

^{25}Mg -NMR: Eine Methode zur Charakterisierung von Organomagnesium-Verbindungen, deren Komplexen und Schlenk-Gleichgewichten

Von Reinhard Benn*, Herbert Lehmkuhl, Klaus Mehler und Anna Rufinska

Organomagnesium-Verbindungen spielen zwar eine bedeutende Rolle in der präparativen Chemie, doch sind ^{25}Mg -NMR-Daten bisher nur von ionischen Verbindungen und biologischen Systemen bekannt^[1]. Bei unseren Untersuchungen zur NMR-Spektroskopie von Metallkernen und zu Synthesen von und mit Organomagnesium-Verbindungen^[2] gelang es uns erstmals, derartige Verbindungen ^{25}Mg -NMR-spektroskopisch zu charakterisieren und ihren Verschiebungsbereich zu erfassen. Wir berichten hier über ^{25}Mg -NMR-Untersuchungen von Methyl-, Ethyl-, Allyl- und Cyclopentadienyl(Cp)-magnesium-Derivaten und des Schlenk-Gleichgewichtes bei Organomagnesiumhalogeniden. ^{25}Mg -chemische Verschiebungen und Linienbreiten ($W_{1/2}$) können zur Klärung der vielfältigen Bindungs-, Koordinations- und Assoziationsverhältnisse von Organomagnesium-Verbindungen beitragen.

R_2Mg , $RMgHal$ (R = Alkyl, Aryl) und $MgBr_2$ sind in THF über weite Konzentrationsbereiche monomer^[3]. Die $\delta(^{25}Mg)$ -Werte dieser Verbindungen liegen zwischen 0 und +100 (Abb. 1, Tabelle 1). Signale außerhalb dieses Bereichs zeigen CpMg-Derivate.

[*] Dr. R. Benn [*], Prof. Dr. H. Lehmkuhl, K. Mehler, Dr. A. Rufinska [*]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
[*] NMR-Spektroskopie.

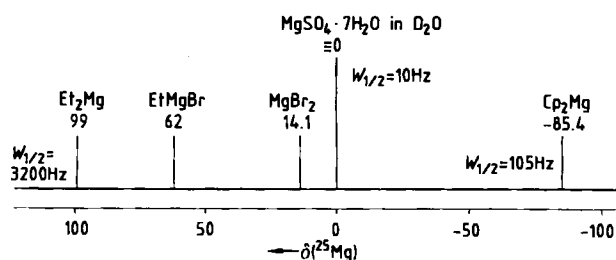


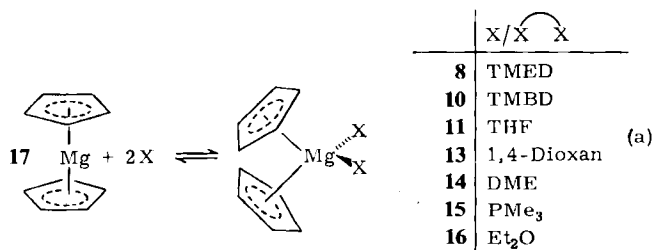
Abb. 1. Bereich der ^{25}Mg -chemischen Verschiebung. Einzelheiten siehe Text und Tabelle 1.

Tabelle 1. ^{25}Mg -NMR-Parameter von Magnesiumverbindungen [a].

Mg-Verb.	Solvens c [b]	[mol · L ⁻¹]	$\delta(^{25}\text{Mg})$	$W_{1/2}$ [Hz]	$\delta(^{13}\text{C})$ [b]
Et_2Mg 1	THF	1.78	99.2	3200	—
$(\text{C}_4\text{H}_7)_2\text{Mg}$ 2 [c]	THF	1.20	70.4	2000	—
MeMgBr 3	THF	1.63	67.8	1900	—
EtMgBr 4	THF	1.26	56.2 [d]	1100 [d]	—
$(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{MgBr}$ 5 [e]	THF	1.00	29.7	1000	—
MgBr_2 6	THF	0.24	13.9	36	—
$\text{Mg}(\text{acac})_2$ 7	THF	0.29	6.3	650	—
$\text{Cp}_2\text{Mg} \cdot \text{TMED}$ 8	TMED	0.03	-25.8	50	103.9
CpMgBr 9	THF	1.51	-26.8	60	105.7
$\text{Cp}_2\text{Mg} \cdot \text{TMBD}$ 10	Toluol	0.65	-31.0	140	105.3/108.5 [f]
$\text{Cp}_2\text{Mg} \cdot \text{nTHF}$ 11	THF	1.34	-33.8	90	105.8
$(\text{CpMgBr} \cdot \text{OEt}_2)_2$ 12	Toluol	0.81	-37.9	140	106.5
$\text{Cp}_2\text{Mg} \cdot \text{Dioxan}$ 13	Dioxan	0.01	-48.5	≈ 300	105.8
$\text{Cp}_2\text{Mg} \cdot \text{DME}$ 14	DME	0.30	-49.4	75	105.2
$\text{Cp}_2\text{Mg} \cdot \text{nPMe}_3$ 15	PMe_3	0.13	-60.9	220	105.7
$\text{Cp}_2\text{Mg} \cdot \text{nOEt}_2$ 16	Et_2O	1.45	-75.3	150	106.9
Cp_2Mg 17	Toluol	0.75	-85.4	105	107.7

[a] Bei 24.49 MHz (400.134 MHz (^1H)), $T=310$ K. Externer Standard: $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ in D_2O (0.18 M): $\delta(^{25}\text{Mg})=0$, $W_{1/2}=10$ Hz [4]. Abkürzungen: THF = Tetrahydrofuran, TMED = 1,2-Bis(dimethylamino)ethan, DME = Dimethoxyethan, TMBD = 1,3-Bis(dimethyl)aminobutan. [b] Cyclopentadienylrest. [c] $\text{C}_4\text{H}_7 : \text{CH}_2 = \text{CMeCH}_2$. [d] 340 K. [e] $\text{C}_3\text{H}_5 : \text{CH}_2 = \text{CHCH}_2$. [f] 213 K; Diastereotopieaufspaltung.

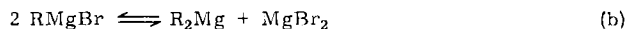
Cp_2Mg 17 ist flüchtig, in unpolaren Lösungsmitteln monomer löslich^[5] und als Sandwich-Verbindung^[6,7] isotyp mit z. B. Ferrocen und Nickelocen. Trotz zahlreicher spektroskopischer^[8,9] und theoretischer^[7,8] Untersuchungen werden die Bindungsverhältnisse zwischen Mg und Cp kontrovers als mehr ionisch oder als überwiegend kovalent beschrieben. Die ^{25}Mg -NMR-Parameter für Cp_2Mg sprechen für einen weitgehend kovalenten Charakter der Mg-Cp-Bindungen.



Wegen der geringen Linienbreite des Cp_2Mg -Signals kann die Komplexierung von Cp_2Mg mit Lewis-Basen [Gl. (a)] ^{25}Mg -NMR-spektroskopisch studiert werden. Verwendet man die Basen als Lösungsmittel, so nimmt $\delta(^{25}\text{Mg})$ mit zunehmender Komplexierungsstärke der Base zu: $(i\text{Pr})_2\text{O} \approx \text{NEt}_3 < \text{Anisol} < \text{Et}_2\text{O} < \text{PMe}_3 < 1,4\text{-Dioxan} < \text{DME} < \text{THF} < \text{TMED}$.

Bis(2-methylallyl)magnesium 2 ergibt ein Signal bei $\delta=70.4$ ($W_{1/2}=2000$ Hz); Mg muß also bevorzugt η^1 -gebunden sein. Ähnliches gilt für Allylmagnesiumbromid 5.

Dies war bisher nur mit Isotopenmarkierungstechniken nachzuweisen^[10].



Die ^{25}Mg -NMR-Spektren der Organomagnesiumhalogenide (Grignard-Verbindungen) sind konzentrations- und temperaturabhängig. Bei EtMgBr können bei 310 K die drei Spezies des Schlenk-Gleichgewichtes [Gl. (b)] nebeneinander nachgewiesen werden (Abb. 2). Die Resonanzen von EtMgBr ($\delta=62$) und MgBr_2 ($\delta=12$) sind aufgelöst, das breitere Signal für 1 liegt unter dem Signalberg von EtMgBr . Den direkten Nachweis hierfür liefert das Spektrum bei 340 K. Entsprechend der Gleichgewichtsverschiebung in Richtung auf EtMgBr ^[3,11] findet man ein Mittelwertsignal bei $\delta=54$. Da bei der Methylverbindung MeMgBr die Gleichgewichtskonstante mit $K \approx 30$ ^[11] größer als bei EtMgBr ($K=5.1$)^[3] ist, zeigt 3 bereits bei 300 K ein Mittelwertsignal ($\delta=67.8$).

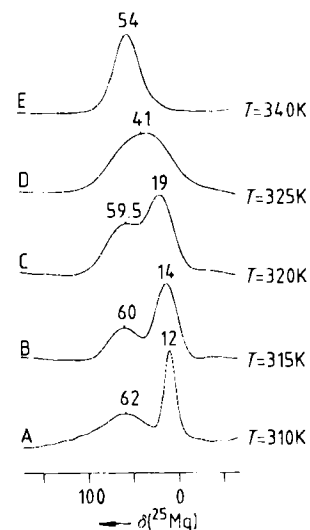


Abb. 2. ^{25}Mg -NMR-Spektren (24.49 MHz) einer 0.36 M Lösung von EtMgBr 4 in THF bei verschiedenen Temperaturen. Bei 310 K (A) sind die RMgX - und MgX_2 -Spezies direkt nebeneinander identifizierbar. Das Vorhandensein von R_2Mg folgt aus dem Koaleszenzverhalten (B-D) und dem Hochtemperatur-Spektrum (E).

Bei CpMgBr 9 ermöglichen geringe Linienbreite und Lage des ^{25}Mg -NMR-Signals, das Schlenk-Gleichgewicht quantitativ zu verfolgen. In 1.38 M Lösungen von 9 in THF beobachtet man Signale bei $\delta=16.3$ (1–2% 6) und bei $\delta=-26.8$ ($\approx 98\%$ 9). Gleiche Signallagen und Linienbreiten findet man, wenn Cp_2Mg mit MgBr_2 im Verhältnis 1 : 1 in THF gemischt werden. Die aus der Intensität der Signale resultierenden Konzentrationen entsprechen der auf 298 K extrapolierten Gleichgewichtskonstante von $K=10^5$ ^[12].

Die Untersuchung der Schlenk-Gleichgewichte mit ^{25}Mg -NMR hat wesentliche Vorteile gegenüber der mit ^1H - oder ^{13}C -NMR-Spektroskopie^[10,11,13], da alle drei Spezies erfaßt und aufgrund ihrer typischen Signallagen direkt identifiziert werden können. Der große Bereich der ^{25}Mg -chemischen Verschiebungen (ca. 200 ppm) ermöglicht klärende Aussagen über umstrittene Bindungsverhältnisse wie z. B. in 17 und 2.

Eingegangen am 5. März 1984 [Z 741]

[1] a) S. Forsén, B. Lindman in R. K. Harris, B. E. Mann: *NMR and the Periodic Table*, Academic Press, New York 1978, S. 183; b) S. Forsén, B. Lindman, *Annu. Rep. NMR Spectrosc.* 11A (1981) 183; c) über vergebliche Versuche zur ^{25}Mg -NMR-Untersuchung von Organomagnesium-Verbindungen wurde berichtet: F. Toma, M. Villemin, M. Ellenberger,

- L. Brehamet, *Proc. XVI Colloq. AMPERE 1970*, 317; d) ein breites ^{25}Mg -NMR-Signal der Ethylmagnesiumhalogenide wurde beobachtet: C. Brevard, P. Granger: *Handbook of High Resolution Multinuclear NMR*, Wiley, New York 1982, S. 96.
- [2] H. Lehmkuhl, *Bull. Soc. Chim. Fr. II* 1981, 87, zit. Lit.
- [3] E. C. Ashby, *Q. Rev. Chem. Soc.* 21 (1967) 259.
- [4] Der $\delta(^{25}\text{Mg})$ -Wert dieses Standards ist weitgehend unabhängig von der Konzentration und dem $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$ -Verhältnis (L. Simeral, G. E. Maciel, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 552). Unterschiedliche Lösungsmittel werden über ihre ^1H -NMR-Signale korrigiert, z. B. $\delta(^1\text{H}, \text{Standard}) = 4.15$ und $\delta(\text{THF}) = 3.58$. Aufnahmegerät: Bruker WH400-Spektrometer mit einem multinuklearen 10 mm-Probenkopf (90° Puls: 40 μs). Typische Aufnahmezeiten liegen im Minutenbereich.

- [5] Kryoskopisch in Benzol bestimmt.
- [6] W. Bünder, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 92 (1975) 1.
- [7] A. Haaland, J. Lusztyk, J. Brunvoll, K. B. Starowieyski, *J. Organomet. Chem.* 85 (1975) 279.
- [8] K. Faegri, J. Almlöf, H. P. Lüthi, *J. Organomet. Chem.* 249 (1983) 303.
- [9] S. Evans, M. L. H. Green, B. Jewitt, A. F. Orchard, C. F. Pygall, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2* 1972, 1847.
- [10] M. Stähle, M. Schlosser, *Angew. Chem.* 92 (1980) 497; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 487.
- [11] D. F. Evans, G. V. Fazakerley, *J. Chem. Soc. A* 1971, 184.
- [12] W. T. Ford, J. B. Grutzner, *J. Org. Chem.* 37 (1972) 2561.
- [13] G. E. Parris, E. C. Ashby, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1206.

NEUE BÜCHER

Computeranwendungen in der Chemie. Von K. Ebert und H. Ederer. Verlag Chemie, Weinheim 1983. IX, 359 S., geb. DM 63.00.

Fast jedes wissenschaftlich abgrenzbare Gebiet braucht in vielen Fällen die Mitwirkung eines anderen. Klassisch spricht man dann von Hilfswissenschaften – ein Wort, das etwas abwertend klingt und oftmals auch so gemeint ist. Verknüpft ein Wissenschaftler sein ursprüngliches Gebiet ganz intensiv mit dieser Hilfswissenschaft, wird er oftmals zunächst als Außenseiter abgestempelt und vielleicht auch belächelt. Doch schließlich passiert es, daß die ursprüngliche Hilfswissenschaft große Teile der originären durchdringt und völlig verwandelt. Auf dem naturwissenschaftlichen Sektor sei hier nur das Vordringen der Mathematik in die Physik oder der Chemie in die Biologie angeführt. Ebenso breiten sich in jüngerer Zeit Mathematik, Informatik und Datenverarbeitung in der Chemie aus. Theoretische Chemie ohne Mathematik und instrumentelle Hochleistungsanalytik (FT-IR, GC-MS, FT-NMR usw.) ohne Datenverarbeitung sind undenkbar. Aber auch die schon als klassisch zu bezeichnende instrumentelle Analytik (IR, UV, GC usw.) wird heute über Mikroprozessoren von der Informatik und Datenbearbeitung beherrscht. Trotzdem gibt es an deutschen Universitäten kaum Ansatzpunkte in der Ausbildung der Chemiker, diesen Aspekten Rechnung zu tragen. Im Moment muß diese Lücke durch das Fortbildungsprogramm der GDCh abgedeckt werden.

Genau in diese Ausbildungslücke hinein zielt das vorliegende Buch. Die Hürde der Erlernung einer höheren Programmiersprache (in diesem Falle BASIC) wird erfolgreich umgangen. An einfachen chemisch orientierten Beispielen wird eine didaktisch sehr geschickte Einführung in die Programmierung von Arbeitsplatzrechnern („personal computer“) gegeben. Die beispielhaften Programme sind kurz und klar aufgebaut: Kommentar, Eingabe, Berechnung und Ausgabe. Sie sind in der Mindestmenge an BASIC geschrieben, über die praktisch alle billigen Tischrechner verfügen. Allerdings wären an manchen Punkten Hinweise auf komfortablere Rechner, die zwar in der Anschaffung zunächst teuer erscheinen, aber wesentlich an Programmierzeit sparen, angebracht gewesen.

Didaktisch sehr geschickt wird der Schwierigkeitsgrad sowohl der behandelten Probleme als auch der Programmiertechnik langsam gesteigert. Numerische Integration, Gleichungen, lineare Systeme, Differentialgleichungen und nichtlineare Systeme werden besprochen. An manchen Punkten hätte man sich allerdings eine etwas kritischere Darstellung des mathematischen Sachverhaltes gewünscht. Als Beispiele seien numerische Probleme bei der Matrizen-Invertierung oder das Problem der Linearisierung von Meßdaten (wird bei der Arrhenius-Gleichung angesprochen) angeführt. In anderen Fällen (z. B. Fourier-

Reihen) hätte eine etwas ausführlichere Darstellung der Problematik dem Buch sehr genützt.

Man kann das Buch jedem Studenten der Chemie wirklich als Lehr- und Arbeitsbuch, als Einführung in das Arbeiten mit Kleinrechnern nur empfehlen. Nicht empfehlen jedoch – da ohne didaktischen Wert – kann man das bloße Abschreiben der Programme. Noch unsinniger wäre es für Lernende, die Programme auf Datenträger zu kaufen. Der unumstrittene Wert dieses Buches liegt darin, daß hier die Möglichkeit gegeben wird, sich selbständig in das faszinierende Arbeiten mit Kleinrechnern einzudenken und einzuarbeiten.

J. Hocke [NB 632]

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie
der Universität Marburg

Vitamin B₁₂. Vol. 1: Chemistry; Vol. 2: Biochemistry and Medicine. Herausgegeben von D. Dolphin. Wiley-Interscience, Chichester 1982. XIV, 671 S., geb./XIV, 505 S., geb., zusammen £ 90.00.

Das vorliegende zweibändige, bisher umfangreichste Werk über Vitamin B₁₂ wird dem Anspruch, Chemie, Biochemie und Medizin dieser Verbindungsgruppe umfassend darzustellen, gerecht. Für die einzelnen, jeweils in abgeschlossenen Kapiteln behandelten Themen konnten führende Wissenschaftler als Autoren gewonnen werden.

Band 1 mit fast 600 Textseiten ist der Chemie gewidmet. Nach der historischen Einleitung (Folkers) und einem Abriss der Nomenklatur (Cohn) bietet das umfangreiche (84 S.) dritte Kapitel von J. Pickworth-Glusker über die Struktur von Corrinoiden eine Fülle zum Teil immer noch nicht an anderer Stelle veröffentlichter Daten. Die zahlreichen Abbildungen und Tabellen und die ausführliche Diskussion über Struktur-Aktivitäts-Beziehungen lassen einige kleine Schwächen auf S. 77 und 78 unerheblich erscheinen. Die eindrucklichen Fortschritte aus der jüngsten Zeit schildern Battersby und McDonald im faszinierenden Kapitel über die Biosynthese des Corrin-Makrocyclus. Es folgt Kapitel 5 über die Biosynthese der Cobalamin-Coenzyme (Huennekens et al.). Das für ein Vitamin-B₁₂-Buch obligate Kapitel „The Total Synthesis of Vitamin B₁₂“ von Stevens präsentiert dieses auch schon in früheren Übersichten behandelte komplexe Projekt auf sehr informative Weise. Ebenso nützlich ist die längst fällige Zusammenfassung der reichhaltigen Chemie des Corrin-Liganden durch Bonnett; auch hier finden sich zahlreiche bisher nur in Dissertationen zugängliche Ergebnisse. Darauf folgen zwei Kapitel über Synthese (K. L. Brown) und Reaktivität (Hogenkamp) von Organocobalt-Komplexen. Dem zentralen Thema der Coenzym-B₁₂-Chemie, der Reaktivität der Co–C-Bindung, sind besonders die Kapitel 10, 14 und 15