

Die Synthese von 2 wirft folgende Fragen auf: Kann 5 photochemisch oder thermisch in den 26e-Tripeldecker-Sandwichkomplex^[11] $\{[(\eta^5\text{-Me}_5\text{C}_5)\text{Mo}]_2(\mu,\eta^4\text{-P}_2)\}$ überführt werden? Wenn man P₂ als Acetylenanalogon betrachten kann, ist dann eine P₆-Synthese analog der Reppeschen Benzolsynthese möglich ($3\text{P}_2 \rightarrow \text{P}_6$)^[13]?

Eingegangen am 13. Februar,
in veränderter Fassung am 21. Februar 1985 [Z 1171]

- [1] Hinweise für die Bildung von 5: A. Vogler, R. E. Wright, H. Kunkely, *Angew. Chem.* 92 (1980) 745; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 717.
- [2] O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *J. Organomet. Chem.* 268 (1984) C9; *Acta Crystallogr. Sect. C*, im Druck.
- [3] Herstellung von 2-5: 4.0 g (15.15 mmol) Mo(CO)₆ und 2.7 mL (15.5 mmol) Pentamethylcyclopentadien werden in 150 mL Xylool 24 h unter Rückfluß gerührt. Zu dieser Lösung gibt man bei Raumtemperatur 2.0 g (16.1 mmol) P₄ und erwärmt 5 h zum leichten Sieden. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels extrahiert man dreimal mit je 70 mL CH₂Cl₂, engt die vereinigten Extrakte auf 30 mL ein, verröhrt mit 20 mL Florisil und trocknet im Ölumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit. Die Chromatographie (Säule: 3 cm Durchmesser, 35 cm Länge) wird mit Pentan als Laufmittel gestartet. Sobald die Eluat-Gelbfärbung auftritt, wird mit Pentan/Toluol 2:1 gelbes 3 (Ausbeute 290 mg, 5% bezogen auf Mo(CO)₆; ³¹P[¹H]-NMR: $\delta = -336.5$; IR, n-Heptan: $\nu(\text{CO}) = 1990$ (vs), 1938 (vs) cm^{-1}) gewonnen. Mit Pentan/Toluol 1:1 wird eine rote Fraktion eluiert. Wird diese nach dem Einengen bei Raumtemperatur mit ca. 5 mL CH₂Cl₂ behandelt, dann bleibt 2 als gelbes Pulver ungelöst zurück, das aus CH₂Cl₂ bei -80°C umkristallisiert werden kann. Die rote Lösung (vorwiegend [Me₃C₅Mo(CO)₅]₂ und 1) ergibt beim Einengen und Kühlern auf 5°C weiteres 2 (Ausbeute 67 mg, 1.4%; ¹³C[¹H]-NMR (50.28 MHz, CH₂Cl₂): $\delta = 95.6$ (s, C₅Mes), 11.7 (br. s, CH₃)). Pentan/THF 3:1 eluiert eine gelbrötliche Fraktion, die nach dem Einengen und Umkristallisieren aus Heptan dünne, gelbbraune Nadeln von 5 ergibt (Ausbeute 340 mg, 7%). Pentan/THF 1:1 eluiert eine kirschrote Fraktion, die zu 4 führt (umkristallisiert aus Heptan, Ausbeute 15 mg, 0.2%; ³¹P[¹H]-NMR: $\delta = -48.4$ (s); IR: $\nu(\text{CO}) = 180$ (s), 1920 (s), 1905 (s), 1829 (s) cm^{-1}). Komplikationen: Die Fraktionen mit 3, 4 und 5 enthal-

ten auch geringe Mengen an 2, die - wie dort beschrieben - abgeschieden werden. 5 findet sich auch in geringen Mengen bei den Fraktionen von 2 und 4.

- [4] I. Bernal, H. Brunner, W. Meier, H. Pfisterer, J. Wachter, M. L. Ziegler, *Angew. Chem.* 96 (1984) 428; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 438.
- [5] ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = 1.68$ („quint.“); ¹³C[¹H]-NMR (CH₂Cl₂, 233 K): $\delta = 235.1$ (s, CO), 99.2 (s, C₅Mes), 12.9 („quint.“, CH₃); ³¹P[¹H]-NMR: AA'BB'-Spinsystem: $\delta(P_A) = -101.9$, $\delta(P_B) = -131.4$; $^1J(\text{PP}) = -499.6$, $^2J(\text{PP}) = +15.7$, $+24.1$, $^3J(\text{PP}) = +20.5$ Hz. EI-MS (100 eV, 160 °C): m/z 642 (M^+ , 9%), 586 ($M^+ - 2\text{CO}$, 100%), 293 ($(M^+ - 2\text{CO})/2$, 15%). IR, $\nu(\text{CO}) = 1988$ (vs), 1950 (m).
- [6] 2: P_1 , $a = 8.594(2)$, $b = 10.316(2)$, $c = 8.367(1)$ Å, $\alpha = 104.72(2)$, $\beta = 113.5(1)$, $\gamma = 102.01(2)$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.746$ g cm^{-3} . 2625 unabhängige Reflexe ($\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$, $2\theta \leq 55^\circ$), davon 2245 beobachtet mit $F_0^2 \geq 2.0\sigma(F_0)$, 143 Parameter, $R = 0.041$, $R_w = 0.047$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51253, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] A. H. Cowley, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 386, zit. Lit.
- [8] a) M. Di Vaira, L. Sacconi, *Angew. Chem.* 94 (1982) 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 330; b) C. Bianchini, M. Di Vaira, A. Meli, L. Sacconi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1448, zit. Lit.
- [9] a) W. Schmettow, A. Lipka, H. G. von Schnerring, *Angew. Chem.* 86 (1974) 379; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 13 (1974) 345; b) H.-P. Abicht, W. Höngle, H. G. von Schnerring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 519 (1984) 7.
- [10] A. L. Rheingold, M. J. Foley, P. J. Sullivan, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4727; weitere Vergleichsabstände: zum Beispiel J. S. Huang, L. F. Dahl, *J. Organomet. Chem.* 243 (1983) 57; W. A. Herrmann, L. K. Bell, M. L. Ziegler, H. Pfisterer, C. Pahl, *ibid.* 247 (1983) 39; O. J. Scherer, H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 96 (1984) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 968; H. Brunner, H. Kauermann, U. Clement, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *ibid.* 97 (1985) 122 bzw. 24 (1985) 132; H. Brunner, N. Janietz, J. Wachter, T. Zahn, M. L. Ziegler, *ibid.* 97 (1985) 122 bzw. 24 (1985) 133.
- [11] A. W. Duff, K. Jonas, R. Goddard, H.-J. Kraus, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5479; P. T. Chesky, M. B. Hall, *ibid.* 106 (1984) 5186.
- [12] J. W. Lauher, M. Elian, R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3219.
- [13] Zur Problematik P₄ + P₂ → P₆: E. A. Halevi, H. Bock, B. Roth, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4376.

NEUE BÜCHER

Methods of Enzymatic Analysis. Vol. 2: Samples, Reagents, Assessment of Results. Herausgegeben von H. U. Bergmeyer, J. Bergmeyer und M. Grassl. Verlag Chemie, Weinheim 1984. XVI, 539 S., geb. DM 215.00 (bei Abnahme aller zehn Bände). - ISBN 3-527-26040-4 (Gesamtwerk)

Die 3. Auflage des „Bergmeyer“ wird mit Band 2 fortgesetzt, der von der Theorie in Band 1^[1] zur Praxis überleitet. Band 2 befaßt sich mit den drei Schritten, durch die im Laboratorium Ergebnisse erzielt werden: der vor-analytischen Phase, der nach-analytischen Phase und der Analyse selbst. Diese Themen werden klar und bündig diskutiert.

Im ersten Abschnitt von Kapitel 1 werden Vorbereitung und Bearbeitung von Proben aus dem klinischen, lebensmittelchemischen, kosmetischen und pharmazeutischen Bereich beschrieben. Der zweite Abschnitt befaßt sich mit Zell- und Gewebedesintegration. Er enthält Methoden für tierisches Gewebe, subzelluläre Fraktionierung, Mikroorganismen und pflanzliches Gewebe. Im dritten Abschnitt werden Methoden zur Proteinbestimmung beschrieben und verglichen. Im gesamten Kapitel wird auf Störfaktoren und deren Vermeidung verwiesen.

Reagentien für enzymatische Analysen sind in Kapitel 2 zusammengestellt. Der Umgang mit Reagentien (Nomen-

klatur, Qualitätsanforderungen, Lagerung und Stabilität) und Testpackungen wird eingehend diskutiert. Hier findet sich auch das gegenüber der vorigen Auflage erweiterte Reagentien-Kompendium. Es umfaßt Assays und Eigenschaften von 143 Enzymen und 119 Coenzymen, Metaboliten und Reagentien. Hinzugekommen ist ein Abschnitt, in welchem Standard-Referenz-Materialien für die Biochemie beschrieben und charakterisiert sind.

Kapitel 3 ist mit „Evaluation of Experimental Results“ überschrieben. Der erste Abschnitt diskutiert die Umsetzung von experimentellen Daten in Ergebnisse sowie Endpunkt-Bestimmungen, nicht-lineare Reaktionsverläufe, Standard-Substanzen sowie Terminologie und Definitionen. Es finden sich Gleichungen zur Berechnung von Metabolit-Konzentrationen und Enzym-Aktivitäten aus photometrischen, radiometrischen und verwandten Experimenten mit illustrativen Beispielen. Der zweite Abschnitt befaßt sich mit der Qualitätskontrolle. Nach den notwendigen Definitionen werden die Prinzipien der Qualitätskontrolle und ihre Anwendung in der klinischen Chemie beschrieben. Ein Unterabschnitt über die Anwendung von statistischen Methoden bei der Qualitätskontrolle befaßt sich mit Grundkonzepten, Ergebnisbewertung und Kurvenanpassung.

Den Abschluß des Bandes bildet ein Anhang mit Listen von Symbolen, Quantitäten, Einheiten und Konstanten,

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 96 (1984) 80.

chemischen und biochemischen Abkürzungen, NAD(P)H-Absorptionskoeffizienten, Numerierung und Klassifizierung von Enzymen sowie einer Tabelle mit Atomgewichten. Dieser Band wird sich täglich im Laboratorium als Handbuch für Methoden und Daten bewähren.

George M. Whitesides [NB 676]
Harvard University, Cambridge (USA)

Hydrazine and its Derivatives. Preparation, Properties, Applications. Von *E. W. Schmidt*. Wiley, Chichester 1984. XXV, 1059 S., geb. £ 87.00. – ISBN 0-471-89170-3

Hauptabschnitte dieses Buchs sind:

- Herstellung von Hydrazin (auch von wasserfreiem) mit Angaben zu den Kapazitäten und Verfahren der westlichen Produzenten;
- physikalische Eigenschaften;
- chemische Eigenschaften von Hydrazin und seinen Salzen mit einem ausführlichen Kapitel über die Hydrazinanalyse;
- Umgang mit Hydrazin mit dem sehr wichtigen Unterabschnitt über die Toxikologie;
- Zersetzung von Hydrazin;
- Verwendung, wobei vor allem der Einsatz als Raketentreibstoff („propellant“) auf mehr als 100 Seiten besprochen wird.

Organische Hydrazinderivate werden nur sehr kurz und im wesentlichen soweit gebracht, wie sie als Raketentreibstoffe eine Rolle spielen.

Wie der Autor, Senior Staff Scientist der Rocket Research Corporation und in Tübingen promoviert, mit Recht feststellt, ist dies die erste umfassende Zusammenstellung der Hydrazin-Literatur in einer westlichen Sprache in den letzten 30 Jahren. Daß es bisher nichts Derartiges gab, war für alle auf diesem Gebiet Tätigen ein nicht zu unterschätzendes Hindernis.

Auch hier ist, wie in vielen anderen Gebieten, die Literatur explodiert: Das Literaturverzeichnis enthält auf 194 Seiten mehr als 4400 Zitate. Die Zitate sind „lexikalisch“ angeordnet, das heißt alphabetisch nach dem Namen des ersten Autors, so daß das Verzeichnis zum Teil auch die Funktion eines Autorenregisters hat.

Durch die berufliche Tätigkeit des Autors bedingt, liegt der Schwerpunkt des Buchs in den Kapiteln, die mit der Verwendung von Hydrazin als Raketentreibstoff zu tun haben. Hier hat sich eine neue Technik entwickelt, die in der üblichen chemischen Literatur kaum referiert wird. Wer weiß z. B., daß das für den Viking Mars Lander verwendete wasserfreie Hydrazin durch fraktionierende Kristallisation von organischen Verunreinigungen befreit werden mußte, da man Sorge hatte, daß im Abgas auftretendes Hydrazincyanid die biologischen Experimente stören könnte?

In dem wichtigen Abschnitt über die toxischen Eigenschaften von Hydrazin und seinen Verbindungen weist der Autor darauf hin, daß hier die Untersuchungen noch im Gange sind und daß es an widersprüchlichen Ergebnissen nicht fehlt.

Trotz der vielen Pluspunkte hat der Rezensent an einigen Stellen Bedenken. So erschweren knapp 60 Zeilen pro Seite und eine relativ kleine Schrift das Lesen. Wichtiger sind aber die folgenden Einwände:

Es gibt derzeit drei Prozesse, nach denen Hydrazin technisch hergestellt wird – Raschig, Bayer und PCUK (jetzt ATO), sowie ein Verfahren, nach dem produziert wurde, das Harnstoff-Verfahren. Diese Prozesse werden selbstverständlich besprochen (auch Fließschemata finden sich),

aber zugleich mit einer Fülle wenig relevanter Details aus der Patentliteratur angereichert.

Manche Angaben sind direkt falsch. Beim Bayer-Verfahren wird *nicht* das gebildete Hydrazin unmittelbar nach seiner Entstehung als Ketazin abgefangen. Das Diaziridin ist ein Merkmal des (nicht ausgeübten) Bergbau- und nicht des Bayer-Verfahrens. Da sich das Ganze unter der Überschrift „Bergbau-Bayer-Whiffen Process“ findet, kann dieser Abschnitt nur zur Verwirrung von nicht mit der Materie vertrauten Lesern führen. Einwände sind auch gegen die Besprechung des PCUK-Verfahrens zu erheben: Ein Keton-imin als Zwischenprodukt ist fragwürdig.

Auch bei der Diskussion der großen Zahl von technisch nicht ausgeübten Verfahren zur Hydrazin-Herstellung, z. B. über die N₂-Fixierung an Komplexen und anschließende Reduktion oder von elektrochemischen Verfahren, vermißt man eine kurze Diskussion, warum diese interessanten Varianten technisch nicht eingesetzt werden. Positives Beispiel ist die Besprechung der Verwendung von Hydrazin in Brennstoffzellen, wo klar gesagt wird, daß ein technischer Einsatz nicht zu erwarten ist (und warum).

In summa: Ein notwendiges Buch für alle, die mit Hydrazin zu tun haben; aber Vorsicht für alle, die sich im chemischen Teil einmal schnell über den heutigen Stand der Technik informieren wollen.

Reinhard Schliebs [NB 668]
Bayer AG, Leverkusen-Bayerwerk

Principles of Peptide Synthesis. Von *M. Bodanszky*. Springer-Verlag, Berlin 1984. XVI, 308 S., geb. DM 148.00. – ISBN 3-540-12395-4

Um es vorweg zu sagen – das vorliegende Buch ist eine willkommene Bereicherung der Literatur auf dem Gebiet der hochaktuell gewordenen Peptid-Chemie. Diese Bereicherung läßt sich am besten mit einem Vergleich begründen:

Der Chemiestudent lernt die Reaktivität von Molekülen dadurch einzuschätzen, daß er Grenzstrukturen formuliert, aus denen Umsetzungen ableitbar sind. Gleichzeitig lernt er aber auch, daß jede Grenzstruktur für sich alleine nur eine formale Annahme ist – die molekulare Realität liegt zwischen all diesen Grenzformen.

Die vorliegende Prinzipiensammlung aus dem Bereich der Peptid-Synthese ist eine solche Grenzform der Darstellung der Thematik – wichtig und gültig neben vielen anderen, aktuelleren Zusammenstellungen, die ihrerseits meist nur den neuesten Fortschritt beschreiben oder einen einzelnen Aspekt, z. B. die Merrifield-Synthese. Alle diese Beiträge zusammen geben aber erst das rechte Bild vom Stand der Technik im Bereich der Peptid-Chemie.

Nach Art der Darstellung wäre eher der Buchtitel „Principal Problems in Peptide Synthesis“ zutreffend. Der Autor beschreibt eine Fülle schöner Organischer Chemie, Nebenreaktionen und Randbedingungen der Peptid-Synthese, nicht nur in den dafür vorgesehenen Kapiteln, sondern eingestreut in die meisten Sachbereiche. Der geschulte Peptid-Chemiker findet somit eine vorzügliche Sammlung von Hinweisen auf Probleme, ausführlich mit meist älteren Literaturzitaten belegt, bei denen eine gewisse Egozentrik und Einseitigkeit der Auswahl nicht zu erkennen ist. Nimmt jedoch ein Neuling dieses Buch zur Hand, so wird er bei der Anhäufung von sicherlich sachlich richtigen Problemdiskussionen eher von der Peptid-Chemie ablassen als sich ihr zuwenden. Einige wenige, wesentlich gebliebene Prinzipien deutlicher hervorzuheben, vielleicht sogar mit kurzen, quantitativen Arbeitsanleitungen ausgestattet, wäre da sicherlich nützlicher. Im übrigen ist der Text prä-