



Es ist kein Wunder, daß sich Verbindung 2 bisher dem direkten Nachweis entzogen hat, da sie unter den vier Isomeren 1–4 am energiereichsten ist^[14].

Eingegangen am 7. März 1988 [Z 2652]

- [1] R. Winderlich in G. Bugge (Hrsg.): *Das Buch der großen Chemiker*, Band 2, Verlag Chemie, Weinheim 1955, S. 6.
- [2] Röntgenstrukturanalysen von Knallsilber und Silbercyanat: a) D. Britton, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr.* 19 (1965) 662; b) *ibid.* 18 (1965) 424.
- [3] Zusammenfassung: C. Grundmann, P. Grünanger: *The Nitrile Oxides*, Springer, New York 1971, S. 3 ff.
- [4] J. U. Nef, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 280 (1894) 291.
- [5] a) W. Beck, K. Feldl, *Angew. Chem.* 78 (1966) 746; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 5 (1966) 722; W. Beck, P. Swoboda, K. Feldl, R. S. Tobias, *Chem. Ber.* 104 (1971) 533; b) B. P. Winnewisser, M. Winnewisser, F. Winther, *J. Mol. Spectrosc.* 51 (1974) 65; c) M. Winnewisser, H. Bodenseh, *Z. Naturforsch.* A 22 (1967) 1724; *ibid.* A 24 (1969) 1966, 1973.

- [6] a) J. Goubeau, *Chem. Ber.* 68 (1935) 912; b) G. Herzberg, C. Reid, *Discuss. Faraday Soc.* 9 (1950) 92. In manchen Lehrbüchern wird die freie Säure nach wie vor fälschlich mit Struktur 4 beschrieben.
- [7] a) M. E. Jacox, D. E. Milligan, *J. Chem. Phys.* 40 (1964) 2457; b) V. E. Bondybey, J. H. English, C. W. Mathews, R. J. Contolini, *J. Mol. Spectrosc.* 92 (1982) 431.
- [8] Dieses Molekül ist nicht nur wegen des lokalen Bezugs - *Liebig* hat seine Untersuchungen über die Knallsäure in Gießen durchgeführt - von besonderer Attraktivität, sondern auch deshalb, weil diese Spezies analog zu 3 im interstellaren Raum vorkommen könnte: G. Winnewisser, E. Herbst, *Top. Curr. Chem.* 139 (1987) 119; M. Winnewisser, *Chem. Unserer Zeit* 18 (1984) 1, 55.
- [9] G. Maier, J. H. Teles, *Angew. Chem.* 99 (1987) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 155.
- [10] C. Wentrup, B. Gerecht, D. Laqua, H. Briehl, H.-W. Winter, H. P. Reisenauer, M. Winnewisser, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1046.
- [11] Im Kontext mit der Bezeichnung der freien Säuren (1: Knallsäure, Formonitroxid; 2: Isoknallsäure, Carboxim, 3: Isocyanensäure; 4: Cyanensäure) und der Salze ($1^\ominus \leftrightarrow 2^\ominus$: Fulminate, $3^\ominus \leftrightarrow 4^\ominus$: Cyanate) wäre es konsequent, die Ester $\text{R}-\text{C} \equiv \text{N}^\ominus - \text{O}^\ominus$ der Knallsäure als Fulminate oder Nitroxide und die Ester der Isoknallsäure als Isofulminate (und nicht als Fulminate^[10]) oder O-Alkylcarboxime zu benennen.
- [12] G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Čársky, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 5183.
- [13] a) G. Maier, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* 98 (1986) 829; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 9 (1986) 819. Die dort in Abbildung 2 wiedergegebenen UV-Spektren von 2a und 2e sind vertauscht. b) G. Maier, H. P. Reisenauer, unveröffentlicht.
- [14] a) MP2/6-31G**-Rechnungen (B. A. H., L. J. S.); Reihe der Stabilitäten: $3 > 4 > 1 > 2$; b) vgl. auch: D. Poppinger, L. Radom, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7806 ($3 > 4 > 1 > 2$); c) A. D. McLean, C. H. Loew, D. S. Berkowitz, *J. Mol. Spectrosc.* 64 (1977) 184 ($3 > 4 > 1 \approx 2$).

NEUE BÜCHER

The Chemistry of the Metal-Carbon Bond. Vol. 4: The Use of Organometallic Compounds in Organic Synthesis. Herausgegeben von F. R. Hartley. Wiley, Chichester 1987. XIV, 1349 S., geb. \$ 420.00. – ISBN 0-471-90888-6

Dies ist der (vorläufig) letzte Band der Serie „The Chemistry of the Metal-Carbon Bond“, und er soll in erster Linie den Organiker ansprechen. Eine klare Trennung zu Band 2 („The Nature and Cleavage of Carbon-Metal Bonds“) und 3 („Carbon-Carbon Bond Formation using Organometallic Compounds“) ist nicht zu erkennen und war nach Aussage des Herausgebers auch nicht beabsichtigt. Wer sich also für die Reaktivität von Organometall-Verbindungen interessiert und sie auch für organische Synthesen anwenden möchte, tut gut daran, nicht nur den vorliegenden Band 4, sondern auch die Bände 2 und 3 zur Hand zu nehmen, um (hoffentlich) das Richtige zu finden.

Der Inhalt gliedert sich in zwei, vom Umfang her nahezu gleiche Teile. Der erste beschäftigt sich mit der Darstellung von Verbindungen der Hauptgruppenmetalle und ihrer Verwendung für die organische Synthese. Dabei nehmen die ersten beiden Kapitel über Organoalkalimetall- (vor allem Li; 157 S., 1247 Zitate) und Organoerdalkalimetall-Verbindungen (vor allem Mg; 148 S., 539 Zitate) erwartungsgemäß einen breiten Raum ein. Das Material ist gerade in diesem Teil häufig tabellarisch zusammengestellt, was den Überblick zweifellos erleichtert. Die Kapitel 3–6 sind der Synthese und Verwendung von Organoborane (102 S., 625 Zitate), Organoaluminium-Verbindungen (62 S., 281 Zitate), Organothallium(III)-Verbindungen (66 S., 325 Zitate) und Organosilicium-Verbindungen (82 S.,

455 Zitate) gewidmet. Die Literatur ist im allgemeinen bis 1984 erfaßt, hinkt also auch hier, allerdings nicht ganz so kraß wie in einigen Kapiteln der vorhergehenden Bände, hinter dem Erscheinungsjahr her. Unverständlich ist, warum die für die organische Synthese immer wichtiger werdenden Organozinn-Verbindungen nicht im Zusammenhang mit den analogen Vertretern des Siliciums, sondern getrennt davon im Band 3 behandelt werden. Dem Aufzeigen von Vor- und Nachteilen der Anwendung der einen oder der anderen Verbindungsklasse hätte dies sicher genützt.

Der Teil 2 ist ausschließlich der Verwendung (nicht der Herstellung) bestimmter Vertreter von Organoübergangsmetall-Verbindungen gewidmet. Positiv anzumerken ist, daß für die einzelnen Kapitel fast ausnahmslos sehr kompetente Autoren gewonnen wurden, was der Qualität sehr zugute kam. Das erste Kapitel beschäftigt sich mit Organo-eisen-Verbindungen (107 S., 303 Zitate) und nimmt auch kurz auf ihre Bedeutung als Elektronentransfer-Katalysatoren Bezug. Teilweise tritt hier eine Überlappung mit dem später folgenden Kapitel über die Verwendung übergangsmetallstabilisierter Carbokationen ein (90 S., 151 Zitate), was jedoch zu verschmerzen ist. Dazwischen liegen Ausführungen über Organometallkomplexe des Rhodiums (86 S., 551 Zitate) und des Nickels (69 S., 363 Zitate), und auch hier sind Überlappungen mit einzelnen Abschnitten von Band 3 festzustellen. Der Verwendung metallorganischer Verbindungen als Hydrierkatalysatoren sind die Kapitel 11 („Hydrogenation“, 69 S., 665 Zitate) und 12 („Mechanism of homogeneous hydrogenation“, 23 S., 90 Zitate) gewidmet, wobei neben Hydrierungen mit H_2 in homogener und heterogener Phase auch der katalytische Wasser-

stoff-Transfer und – allerdings nur sehr kurz – enantioselektive Hydrierungen mit Hilfe chiraler Metallkomplexe diskutiert werden. Die Schlußkapitel beschäftigen sich mit der Aktivierung von C–H-Bindungen gesättigter Kohlenwasserstoffe, auch unter Berücksichtigung biochemischer Aspekte (88 S., 295 Zitate), und der Fixierung katalytisch aktiver Organometall-Verbindungen auf oxidischen und metallischen Trägern (62 S., 479 Zitate). Der Band schließt ab mit einem ausführlichen Autoren- und einem nicht ganz so ausführlichen Sachregister. Offen bleibt, ob noch ein Fortsetzungsband folgen wird, der die im Moment noch vorhandenen Lücken ausfüllen könnte.

Das Sammeln des bisher vorliegenden Materials war sicher eine Herkules-Arbeit, für die den Herausgebern Respekt zu zollen ist. Abgesehen von der nicht immer gelungenen Zusammenstellung der einzelnen Kapitel ist die Präsentation der Ergebnisse fast ausnahmslos sehr gut gelungen. Der Verbreitung des vierbändigen Werkes steht allerdings wahrscheinlich nicht nur der Preis, sondern auch die Tatsache im Wege, daß nur wenig vorher das noch umfangreichere Compendium „Comprehensive Organometallic Chemistry“ erschienen ist. Ob der Hartley/Patai damit konkurrieren kann, bleibt offen.

Helmut Werner [NB 903]

Institut für Anorganische Chemie
der Universität Würzburg

Membranrezeptoren und ihre Effektorsysteme. Von *H. Repke* und *C. Liebmann*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987. 285 S., geb. DM 98.00. – ISBN 3-527-26023-4

Die Erforschung biologischer Membranen ist in den letzten Jahren zu einem wichtigen Zweig der Biochemie geworden. Große Fortschritte konnten durch neue methodische Ansätze, z. B. in der Molekularbiologie, und durch eine verfeinerte Proteinchemie, die sich auch auf die hydrophoben Membranproteine anwenden ließ, erzielt werden. Eine wichtige Gruppe der membranassoziierten Proteine sind die Membranrezeptoren und ihre globulären Effektorsysteme, in die das Buch von *H. Repke* und *C. Liebmann* eine detaillierte, übersichtliche und methodenkritische Einführung gibt. Es ist erfreulich, daß mit diesem Buch ein Kompendium der Rezeptorforschung für den deutschen Sprachraum vorliegt.

Die ersten beiden Kapitel geben einen historischen Rückblick auf die Charakterisierung und Definition des Rezeptors und führen in die Problematik der Rezeptortheorien ein. In den folgenden Kapiteln werden die methodischen Voraussetzungen und Ansätze in der Rezeptorforschung beschrieben. Einige Kapitel vermitteln noch einmal bekanntes Lehrbuchwissen, z. B. Stereochemie, Reaktionskinetik und Eigenschaften der Lipiddoppelschicht. Daneben werden detaillierte Versuchsbeschreibungen kritisch dargestellt, die zum Teil nur aus der Originalliteratur zugänglich sind. So werden z. B. für die radioaktiven Markierungen von Liganden und Peptiden mehrere Arbeitsverfahren diskutiert oder die Methoden zur Ermittlung von Bindungskinetiken einander gegenübergestellt.

Kapitel 9 behandelt den proteinchemischen Aspekt der Reinigung und Aufklärung der Struktur von Rezeptoren, wiederum mit einer Anzahl von methodischen Beispielen. Kapitel 10 beschreibt anhand der Rekonstitution von intakten Rezeptor-Effektor-Komplexen das Bindeglied zwischen dem Rezeptor und den Systemen der Signaltransduktion, die in den Kapiteln 11 bis 15 eingehend diskutiert

werden: Der Leser wird vom primären Schritt der Signalerkennung über die Verstärkung des Signals, z. B. durch die G-Protein-Kaskade, zur intrazellulären und interzellulären Signalweiterleitung geführt.

Den Abschluß des Textes bildet ein Kapitel über die Bedeutung der Pathologie der Membranrezeptoren, wobei vor allen Dingen auf die Autoimmunkrankheiten eingegangen wird. Das letzte Kapitel schließlich bietet eine sehr nützliche tabellarische Übersicht mit den molekularen, funktionellen und pharmakologischen Eigenschaften verschiedener Membranrezeptoren und ihrer Effektorsysteme. Es sollte allerdings angemerkt werden, daß die Daten nur einen ersten Überblick ermöglichen. Der Zugriff auf die Originalliteratur ist sicherlich unverzichtbar. Nach jedem der 16 Kapitel wird aktuelle Originalliteratur zitiert, wobei hauptsächlich Literatur der letzten vier Jahre vor Drucklegung (Juli 1986) berücksichtigt wurde.

Die Monographie zeigt, daß eine Mischung aus Lehrbuch, Methodenkritik und Versuchsanleitung sowohl Lehrenden und Studenten als auch dem in das Gebiet neu einsteigenden Forscher verlässliche Informationen zu geben vermag. Dem Studenten wird es bei der Vorbereitung auf Examina förderlich sein, daß er die aus der angelsächsischen Originalliteratur bekannten Termini der Membranologie hier einmal in Deutsch vor sich sieht, wobei die Autoren nicht den Fehler begangen haben, im Englischen definierte Begriffe in eine deutsche Form zu zwingen. Demjenigen, der sich neu in dieses Gebiet einarbeiten will, können die experimentellen Einzelheiten eine wichtige erste Informationsquelle sein. Dem Lehrenden schließlich mag es Hinweise für Praktikumsversuche geben.

Leider konnten einige Fehler vor Drucklegung nicht mehr beseitigt werden. Auch haben die Autoren teilweise keine einheitliche Schreibweise eingehalten. So wird z. B. der Acetylcholin-Rezeptor sowohl mit „z“ als auch mit „c“ geschrieben. Ebenso irritierend ist es, daß man den GABA-Rezeptor unter diesem Namen im Inhaltsverzeichnis findet, den Acetylcholin-Rezeptor aber unter „muskarinerer Rezeptor“ suchen muß. Schließlich sei noch darauf hingewiesen, daß die Photorezeptoren wie das Rhodopsin nicht mit den hier behandelten Rezeptoren verglichen werden, obwohl einige Sequenzhomologien festgestellt wurden und man natürlich nach übergeordneten gemeinsamen Reaktionsprinzipien fragen muß.

Martin Engelhard [NB 868]

Max-Planck-Institut
für Ernährungsphysiologie, Dortmund

The Chemistry of Inorganic Homo- and Heterocycles. Vol. 1 und Vol. 2. Herausgegeben von *I. Haiduc* und *D. B. Sowerby*. Academic Press, New York 1987. Vol. 1: XXIV, S. 1–416, XI, gebunden, £ 60.00. – ISBN 0-12-655775-6; Vol. 2: XXIV, S. 417–877, XI, gebunden, £ 65.00. – ISBN 0-12-655776-4 (£ 104.50 für beide Bände zusammen)

Dieses zweibändige Werk ist eine umfassende und äußerst nützliche Übersicht über die Entwicklung der Chemie anorganischer Homo- und Heterocyclen zwischen 1969 und 1979. Für die über 30 Kapitel unterschiedlicher Länge zeichnet eine beeindruckende Reihe international renommierter Wissenschaftler verantwortlich. Schon beim Überfliegen der Kapitelüberschriften wird deutlich, daß anorganische Ringsysteme ein sehr umfangreiches Forschungsgebiet darstellen. Im Vorwort begründen die Herausgeber die Beschränkung des Überblicks auf den Zeit-