

[nm] = 253, 313 (s), 412, 444, 471 (vw). FT-IR (KBr): **1**: ν [cm⁻¹] = 1427, 1184, 774, 766, 566, 526, **2**: drei schwache Banden bei 2900 cm⁻¹, andere bei 1379, 1207, 1176, 1138, 1058, 1031 (s), 896, 526 (s), und andere. ¹³C-NMR (125 MHz, CS₂, [D₆]Aceton als interner Lock, [Cr(acac)₃] als Relaxationsreagens, 42000 Scans, 25 °C): **1**: δ (Zahl der C-Atome) = 146.32(4), 146.29(4), 146.20(4), 146.04(2), 145.40(4), 145.34(4), 145.05(4), 144.97(4), 144.64(2), 144.18(4), 144.14(4), 143.64(2), 143.38(4), 143.30(4), 143.07(4), 141.99(4), 90.92(2); **2** (gleiche Bedingungen wie bei **1**, allerdings 38000 Scans): δ (Zahl der C-Atome) = 151.04(4), 149.47(2), 147.64(4), 147.45(4), 147.36(4), 146.40(2), 146.31(4), 146.17(4), 145.96(4), 143.96(4), 143.93(2), 143.53(4), 143.35(4), 143.26(4), 140.79(4), 139.02(4), 113.04(1), 96.15(2), 28.92(2).

Eingegangen am 23. Dezember 1991 [Z 5097]

- [1] H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley, *Nature* **1985**, *318*, 162.
- [2] W. Krätschmer, L. D. Lamb, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Nature* **1990**, *347*, 354.
- [3] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *170*, 167.
- [4] H. Ajie, M. M. Alvarez, S. A. Anz, R. D. Beck, F. Dieterich, K. Fostiropoulos, D. R. Huffman, W. Krätschmer, Y. Rubin, K. E. Schriver, D. Sensharma, R. L. Whetten, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8630.
- [5] R. Ettl, I. Chao, F. Diederich, R. L. Whetten, *Nature* **1991**, *353*, 149; F. Diederich, R. Ettl, Y. Rubin, R. L. Whetten, R. Beck, M. Alvarez, S. Anz, D. Sensharma, F. Wudl, C. Khemani, A. Koch, *Science* **1991**, *252*, 548.
- [6] G. Peters, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 223.
- [7] J. M. Hawkins, T. A. Lewis, S. D. Loren, A. Meyer, J. R. Heath, Y. Shiba- to, R. J. Saykally, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 6250.
- [8] J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, F. J. Hollander, *Science* **1991**, *252*, 312.
- [9] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *Science* **1991**, *252*, 1160.
- [10] R. S. Koevod, M. F. Hudgens, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8957.
- [11] P. J. Fagan, J. C. Calabrese, B. Malone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9408.
- [12] T. Suzuki, Q. Li, K. C. Khemani, F. Wudl, Ö. Almarsson, *Science* **1991**, *254*, 1186.
- [13] P.-M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1050.

- [14] D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, R. E. Haufner, L. P. F. Chibante, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4364.
- [15] P.-M. Allemand, G. Srdanov, A. Koch, K. Khemani, F. Wudl, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2780.
- [16] C. Jehoulet, A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5456.
- [17] D. Dubois, K. M. Kadish, S. Flanagan, L. J. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7773.
- [18] R. W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2462.
- [19] R. W. Murray, R. Jeyaraman, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 2847.
- [20] R. W. Murray, S. N. Rajadhyaksha, R. Jeyaraman, *Polycycl. Aromat. Compd.* **1990**, *1*, 213.
- [21] L. Troisi, L. Cassidei, L. Lopez, R. Mello, R. Curci, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 257.
- [22] S. K. Silverman, C. S. Foote, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7672.
- [23] W. Adam, L. Hadjjarapoglou, X. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 6497.
- [24] W. Adam, L. Hadjjarapoglou, B. Nestler, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 331.
- [25] W. Adam, L. Hadjjarapoglou, V. Jager, J. Klicic, B. Seidel, X. Wang, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 2361.
- [26] W. Adam, L. Hadjjarapoglou, X. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1295.
- [27] J. M. Hawkins, S. Loren, A. Meyer, R. Nunlist, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7770.
- [28] F. Diederich, Y. Rubin, C. B. Knobler, R. Whetten, K. E. Schriver, K. N. Houk, Y. Li, *Science* **1989**, *245*, 1088.
- [29] K. E. Schriver, Dissertation, University of California, Los Angeles, **1990**.
- [30] K. M. Creegan, J. L. Robbins, W. K. Robbins, J. M. Millar, R. D. Sherwood, P. J. Tindall, D. M. Cox, J. P. McCauley, Jr., D. R. Jones, T. T. Gallagher, A. M. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1103.
- [31] J. M. Wood, B. Kahr, S. H. Hoke II, L. Dejarme, R. G. Cooks, D. Ben-Amotz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5907.
- [32] W. A. Kalsbeck, H. H. Thorp, *J. Electroanal. Chem.* **1991**, *314*, 363.
- [33] E. Vogel, M. Biskup, W. Pretzer, W. A. Böll, *Angew. Chem.* **1964**, *76*, 785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1964**, *3*, 642.
- [34] F. W. Wehrli, T. Wirthlin, *Interpretation of Carbon-¹³NMR Spectra*, Heyden, London, **1976**, S. 170ff. und S. 251.
- [35] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spectroscopy, Thieme, Stuttgart, **1984**, S. 268f.
- [36] H.-O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spectroscopy, Thieme, Stuttgart, **1984**, S. 320, 327.
- [37] Röntgenstrukturanalyse: F. Wudl, persönliche Mitteilung.
- [38] R. W. Murray, V. Ramachandran, *Photochem. Photobiol.* **1979**, *30*, 187.
- [39] H.-D. Beckhaus, C. Rüchardt, M. Kao, F. Diederich, C. S. Foote, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 69; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 63.

BUCHBESPRECHUNGEN

Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezessenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an folgende Adresse senden: Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, W-6940 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

The Chemistry of Enols. (Reihe: The Chemistry of Functional Groups; Reihenherausgeber: S. Patai). Bandherausgeber: Z. Rappoport. Wiley, Chichester, 1990. XVI, 823 S., geb. £ 195.00. – ISBN 0-471-91720-6

Die Ergänzung der Patai-Reihe mit einem Band über Enole ist aufgrund der jüngsten Erkenntnisfortschritte durch die direkte Untersuchung von Enolen gerechtfertigt. Der Herausgeber konnte als Autoren ausgewiesene Wissenschaftler dieses Arbeitsgebiets gewinnen, so daß alle Aspekte der Synthese, Struktur und Reaktivität, die in der Patai-Reihe gewöhnlich abgedeckt werden, sehr kompetent und übersichtlich behandelt werden. Persönliche Betrachtungsweisen der Autoren vermitteln eine lebendige Übersicht über dieses aktuelle Forschungsgebiet. Als unvermeidliche Folge findet man Wiederholungen, aber insgesamt haben Herausgeber

und Autoren eine einheitliche und umfassende Darstellung der Chemie von Enolen erreicht. Die Originalliteratur wird bis 1988 (teilweise bis 1989) abgedeckt. Das Werk enthält nahezu 2500 Literaturhinweise sowie umfassende Autoren- und Stichwortverzeichnisse, die den Zugang zur gewünschten Information erleichtern. Die Zitate verweisen mehrheitlich auf Originalliteratur aus dem letzten Jahrzehnt, aber wichtige frühere Arbeiten, angefangen bei Erlenmeyers ersten Beitrag zur Enolchemie aus dem Jahre 1875, sind ebenfalls erwähnt. Dagegen wurde die Chemie von Enolaten und Enolethern bewußt ausgeschlossen.

Kapitel 1 über theoretische Berechnungen von Y. Apelöig ist eine beispielhafte Darstellung der fruchtbaren Wechselwirkung zwischen modernen theoretischen Methoden und aktueller experimenteller Forschung. J. P. Guthrie leitet in Kapitel 2 aus den derzeit verfügbaren experimentellen Daten Inkremente für das Gruppenadditivitätsschema von Benson ab und zeigt, wie zuverlässig thermodynamische Daten von Enolen abgeschätzt werden können. Die Chemie ionisierter Enole in der Gasphase beleuchtet F. Tureček in Kapitel 3, wobei die Umkehrung der Keto-Enol-Gleichgewichtslage bei Radikalkationen im Vordergrund steht. In Kapitel 4 von B. Floris über NMR, IR, Konformation und Wasserstoffbrückenbindung werden vor allem Systeme mit erheblichen Gleichgewichtskonzentrationen zweier oder mehrerer Tautomere beschrieben; es enthält eine umfassende Zusammenstellung spektroskopischer Daten sowie Untersuchungen von Lösungsmittel-, Substituenten- und Temperaturreffekten auf Tautomeriegleichgewichte. Methoden zur Darstellung instabiler Enole in reiner Form oder zumindest in höheren als Gleichgewichtskonzentrationen werden von B. Capon in Kapitel 5 vorgestellt. Eine kritische Übersicht über Vorteile und Grenzen verschiedener Methoden zur Bestimmung von Keto-Enol-Gleichgewichtskonstanten nebst einer vergleichenden Zusammenstellung der verlässlichen Daten gibt Kapitel 6 von J. Toullec. Über alte und neue Erkenntnisse zu Kinetik und Mechanismus der Enolisierung und Ketonisierung berichten J. R. Keefe und A. J. Kresge in Kapitel 7. Betont werden neue Entwicklungen beim Nachweis der Ketonisierungsreaktionen in wässriger Lösung, allgemeine Säure- und Basenkatalyse, Isotopeneffekte und der Mechanismus „unkatalysierter“ Reaktionen in protischen Lösungsmitteln. In Kapitel 8 über isolierbare und relativ stabile einfache Enole von H. Hart, Z. Rappoport und S. E. Biali werden als „einfache“ Enole jene verstanden, die keine stabilisierenden funktionellen Gruppen wie CO in β -Stellung aufweisen, insbesondere die kinetisch stabilisierten, arylsubstituierten Enole, die schon in den vierziger Jahren von Fuson beschrieben wurden. Photochemische Reaktionen, die Enole involvieren, beschreibt A. C. Weedon in Kapitel 9, wobei sowohl die vielen Reaktionen, die Enole als Primärprodukte liefern, wie auch Photoreaktionen der Enole selbst behandelt werden. Die wenigen experimentellen Daten über Enole von Carbonsäuren und Estern haben A. F. Hegarty und P. O'Neill in Kapitel 10 zusammengestellt. Bei der Diskussion der Biochemie von Enolen konzentriert sich J. P. Richard in Kapitel 11 auf biochemische Reaktionen von Carbonylverbindungen, die über Enol- oder Enolatzwischenstufen ablaufen. Die Reaktionen des stabilen Enols Vitamin C werden nicht behandelt. Instabile Enole werden manchmal durch Komplexierung „stabilisiert“. Über die Eigenschaften von Übergangsmetall-Enolkomplexen berichtet D. Milstein in Kapitel 12. Experimentelle Strukturdaten, hauptsächlich aus der Röntgenstrukturanalyse isolierbarer Enole, wurden von G. Gilli und V. Bertolasi in Kapitel 13 zusammengestellt und diskutiert.

Die Patai-Reihe benötigt keine Empfehlung; sie ist unverzichtbare Quelle umfassender, kritischer und aktueller Infor-

mation. Sie darf in keiner Chemiebibliothek fehlen. Leider wird diese Tatsache durch den Verlag ausgenützt: Der astronomische Preis dieses Bandes wird die meisten Forscher davon abhalten, das Buch für ihre Handbibliothek zu erwerben.

Jakob Wirz
Institut für Physikalische Chemie
der Universität Basel (Schweiz)

Molecular Mechanism for Sensory Signals. Von E. M. Kosower. Princeton University Press, Princeton, NJ (USA), 1991. XVI, 438 S., geb. \$ 79.50. – ISBN 0-691-08553-6

Die Aufklärung der molekularen Mechanismen der Sinneswahrnehmung, der Signaltransduktion sowie der Verarbeitung und Speicherung der Information ist einer der faszinierenden Forschungsbrennpunkte in der modernen Biologie und Biochemie. Dabei gibt es eine Vielzahl methodischer Ansätze aus den unterschiedlichsten Bereichen, die von der Molekularbiologie bis zur Neurobiologie, von der Strukturbestimmung bis zu neuronalen Netzwerken reichen. Es ist ein großes Verdienst von E. M. Kosower, dieses komplexe Thema zusammenfassend darzustellen.

E. M. Kosower definiert zu Beginn seines Buches eine hierarchische Ordnung der lebenden Welt, die aus verschiedenen komplexen Organisationsebenen aufgebaut ist. Erst aus der Verzahnung der einzelnen Ebenen werden viele Einzelergebnisse erklärbar. Dieser system- und funktionsorientierte Ansatz wird heute in der Biologie immer wichtiger. E. M. Kosower bezieht sich in seinem Buch häufig auf diese Betrachtungsweise, wodurch viele Zusammenhänge transparenter werden.

Detaillierte Kenntnisse über den Sehvorgang, das olfaktorische System, den Geschmackssinn und die Signaltransduktion sind erst in neuester Zeit erhalten worden, wobei sich einige gemeinsame Prinzipien und Funktionsebenen herauskristallisierten: Die Rezeptoren, Mitglieder der untersten Ebene, scheinen in unterschiedlichen Organismen ähnlich aufgebaut zu sein (sieben transmembrane Helices). Dies gilt sowohl für bakterielle (z.B. die archaebakteriellen Photorezeptoren) als auch für eukaryontische Rezeptoren (z.B. Rhodopsin). Auf der nächsten Ebene wird das Signal verstärkt und in eine zelluläre Antwort umgewandelt. Eines der am besten untersuchten Systeme ist hier die G-Protein-Kaskade des Sehvorgangs. Die Kommunikation zwischen Neuronen ermöglicht die Signalweiterleitung, Verarbeitung und Speicherung. Als Beispiele aus diesem Bereich hat E. M. Kosower den nikotinischen Acetylcholin-Rezeptor und die Natrium-Kanäle gewählt. Abschließend widmet er sich den Fragen des Lernens und des Gedächtnisses.

Das Buch bietet eine Fülle von Informationen, was nicht zuletzt in dem umfangreichen Literaturverzeichnis mit 1394 Zitaten zum Ausdruck kommt, das einen detaillierten Einblick in die Forschungsergebnisse bis etwa 1989 ermöglicht. Grundsätzlich könnte daher dieses Buch als Einführung durchaus empfohlen werden, wenn nicht die eigenwillige Darstellung und Interpretation der Daten von E. M. Kosower dagegenstehen würden. Der Autor präsentiert vor allen Dingen seine eigenen molekularen Modelle des Rhodopsins, des nikotinischen Acetylcholin-Rezeptors und des Natrium-Kanals. Die Konzepte über ihren molekularen Aufbau sind intellektuell ansprechend und mit Freude zu lesen. Sie ermöglichen auch einige Vorhersagen, welches die vornehmste Pflicht jeder Theorie sein sollte. Jedoch muß einem immer bewußt bleiben, daß die Modelle experimentell