



Abb. 3. Konturzeichnungen der Molekülorbitale von dem $18a_1$ -Orbital (links) und dem $17a_1$ -Orbital (rechts) von 6.

Experimentelles

Alle Arbeiten wurden nach der bekannten Vakuum- und Schlenk-Technik in einer Argonatmosphäre durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach Trocknen unter Stickstoffatmosphäre mit den entsprechenden Trockenmitteln frisch destilliert verwendet. Die Ausgangsverbindungen wurden ohne weitere Maßnahmen eingesetzt.

Synthese von 1–4: ZrX_4 ($X = Cl$, 0.466 g, 2.0 mmol; $X = Br$, 0.822 g, 2.0 mmol) wurde mit $(nC_4H_9)_3SnH$ (1.05 mL, 4.0 mmol) in 20 mL Benzol (20 mL CH_2Cl_2 für 1) 36 h reduziert. Der entstandene braune (für $X = Br$ dunkelblaue) Niederschlag wurde zweimal mit je 10 mL frisch destilliertem Lösungsmittel gewaschen, um den Überschuss an $(nC_4H_9)_3SnH$ zu entfernen. Danach wurden weitere 20 mL Lösungsmittel und tropfenweise ein Äquivalent PR_3 ($R = Me$, 0.20 mL, 2.0 mmol; $R = Et$, 0.29 mL, 2.0 mmol; $R = Pr$, 0.40 mL, 2.0 mmol) addiert. Der Niederschlag löste sich augenblicklich unter Bildung einer tief rotbraunen Lösung. Das Benzol (bei 2 und 4) wurde im Vakuum entfernt und CH_2Cl_2 bzw. CH_3CN addiert. Die Lösungen wurden über eine 2 cm dicke Celit-Schicht filtriert und mit 25 mL Hexan (bei 1, 2 und

3) bzw. 25 mL Et_2O (4) überschichtet. Innerhalb von zwei Wochen bildeten sich rote Kristalle. Die isolierte Ausbeute lag für alle Verbindungen zwischen 10 und 20%.

2: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CH_3CN/[D_6]Benzol$, 81 MHz): $\delta = 20.97, 21.08, 21.20, 21.33, 21.46, 21.58, 21.69$ ($\Delta\nu_{1/2} = 31.4$ Hz), 21.83, 21.95, 22.08 (s) (von –40 bis 50 °C in 10°-Intervallen); 1H -NMR (CD_3CN , 25 °C, Meßbereich: $\delta = 20$ bis –30, 200 MHz): $\delta = 1.20$ (br., $-CH_3$), 2.17 (br., $-CH_2-$).

4: $^{31}P\{^1H\}$ -NMR ($CH_3CN/[D_6]Benzol$, 81 MHz): $\delta = -2.27$ (s, $\Delta\nu_{1/2} = 25.2$ Hz, 21 °C).

Eingegangen am 10. Februar 1992 [Z 5179]

CAS-Registry-Nummern:

1, 142438-18-4; **2**, 142438-19-5; **3**, 142457-03-2; **4**, 142438-21-9; **6**, 142438-23-1; **7**, 142438-22-0; **8**, 142438-24-2.

- [1] J. D. Corbett, R. L. Daake, K. R. Poepelmeier, D. H. Guthrie, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 652.
- [2] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 4571.
- [3] T. Hughbanks, G. Rosenthal, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1511.
- [4] F. A. Cotton, P. A. Kibala, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 298.
- [5] Wir haben auch festgestellt, daß unter etwas weniger reduzierenden Bedingungen quadratisch-pyramidalen fünfkernigen Cluster der Zusammensetzung $[Zr_5X_{12}(PR_3)_5]$ gebildet werden. Darüber wird zu einem späteren Zeitpunkt detailliert berichtet.
- [6] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56200, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Solid State Chem.* **1989**, *80*, 56.
- [8] F. A. Cotton, M. Shang, W. A. Wojtczak, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3670.
- [9] F. Rogel, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8198.
- [10] J. D. Smith, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5704.
- [11] R. P. Ziebarth, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *111*, 3272.

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.

Bioluminescence Analysis. Von S. E. Brolin und G. Wettermark. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1992. X, 151 S., geb. DM 136.00. – ISBN 3-527-28194-0 bzw. 0-89573-995-X

In dem Buch von Sven E. Brolin und Gunnar Wettermark über die Biolumineszenzanalyse werden zunächst die wichtigsten natürlichen und synthetischen Chemilumineszenz-Systeme besprochen. Das Literaturverzeichnis erleichtert dabei den Einstieg in das Arbeitsgebiet durch weiterführende Arbeiten, insbesondere Monographien. Das Buch wendet sich aber weniger an den physikochemisch oder reaktionsmechanistisch orientierten Chemiker, sondern vielmehr an den Praktiker, der die Biolumineszenz für analytische Zwecke einsetzen möchte. Vorteilhaft ist hierfür die Erfahrung der Autoren auf diesem Gebiet. Auf die Besprechung der Chemi-

lumineszenz-Systeme folgen Kapitel über Grundlagen der Anwendung der Chemilumineszenz, Enzymkinetik, Kopp lung von Reaktionen unter Beteiligung von Chemilumineszenz, experimentelle Ausführungen, Probenvorbereitung, Erzeugung und Messung des Chemilumineszenzlichts, Anwendungsbereiche und Beispiele für Anwendungen. Das Buch enthält viel wertvolle Information über die Ausführung von Biolumineszenzanalysen, insbesondere in der Biochemie und in der Medizin. Zahlreiche Beispiele erleichtern nicht nur die Einarbeitung in die Methodik, sondern sind auch bei Neuentwicklungen hilfreich. Eine wichtige, neue Anwendung wird aber nur gestreift: Es gelang, das genetische Material für das Leuchtsystem der Glühwürmchen zu isolieren und in Mikroorganismen zu inkorporieren (es ist gut verträglich mit anderen Organismen). Da die Lichtabgabe des Leuchtsystems direkt ein Maß für die ATP-Konzentration ist, gelingt es so *in vivo* einfach, schnell und sicher, die Vitalität von Mikroorganismen-Populationen und von Lebensgemeinschaften zu bestimmen. Dieses Verfahren wird bereits heute zur Beurteilung der Funktionsfähigkeit von Klärsystemen praktisch eingesetzt und wird wahrscheinlich künftig eine noch größere Bedeutung erlangen. Bei einer Neuauflage des Buches sollte dies entsprechend berücksichtigt werden. Systematische Fehlerquellen bei Biolumineszenzanalysen werden zwar an zahlreichen Stellen erwähnt, eine eigentliche Fehleranalyse ist aber nicht angegeben. Auf Seite 20 wird der prinzipielle Unterschied zwischen Analysenverfahren auf der Basis der Fluoreszenz und der Chemilumineszenz herausgearbeitet – auf einen wesentlichen Vorteil der Chemilumineszenzanalyse wird dabei aber nicht hingewiesen: Es wird kein Anregungslichtstrahl benötigt, dessen Streulicht bei der Fluorimetrie ausgeblendet werden muß – bei der Spurenanalyse von trüben Proben mit einem entsprechend hohen Aufwand.

Insgesamt ist das Buch ausgesprochen hilfreich für jeden, der sich in die Biolumineszenz als verhältnismäßig neue analytische Methodik einarbeiten möchte. Es bietet eine gute Übersicht über die Analysenverfahren und enthält auch für den erfahrenen Praktiker viele nützliche Tips.

Heinz Langhals
Institut für Organische Chemie
der Universität München

Liquidchromatographie. Apparative, theoretische und methodische Grundlagen der HPLC. Von G. Aced und H. J. Möckel. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1991. XII, 169 S., Broschur DM 48.00. – ISBN 3-527-28195-9

Wie die Verfasser im Vorwort schon anmerken, handelt es sich um ein Skriptum, welches für einen HPLC-Kurs der Firma Knauer entwickelt worden ist – an dieser vorgeordneten Stelle fast eine Entschuldigung für ein in technischen Beschreibungen ausschließlich „Knauer-Buch“. Da dieses Buch als Einführung gedacht ist, ist es auch wenig wünschenswert, bevorzugt Geräte einer Firma vorzustellen. Es eignet sich wegen der vielen Schemata jedoch ausgezeichnet dafür, die Anwender und Ersteinsteiger in die Benutzung von Knauer-Anlagen einzuweisen.

Sieht man von den praktischen Aspekten ab, wird ein einfacher Überblick, so wie er für Einsteiger wünschenswert ist, gegeben. Unglücklich gewählt ist auf Seite 5 das Schema für den grundsätzlichen Aufbau einer HPLC-Apparatur, besonders wenn man bedenkt, daß die Gradientenelution erst sehr viel später (S. 77) im Text erwähnt wird. Hier wäre ein einfacheres Schema sicherlich sinnvoller gewesen. Auch der

Zusammenhang zwischen dem Text auf Seite 12 und Abbildung 8b ist nicht so ganz eindeutig.

Die Verwendung von Helium für pneumatisch betriebene Ventile (S. 16) ist in einem Einführungsbuch und für den Anfänger nicht unbedingt notwendig.

Das Buch liest sich insgesamt recht flüssig, und daher kann es für Einsteiger durchaus wertvoll sein.

Bernd Wenclawiak
Fachbereich Analytische Chemie
der Gesamthochschule Siegen

The Chemistry of Amidines and Imidates, Vol. 2. (Reihe: The Chemistry of Functional Groups; Reihenherausgeber: S. Patai.) Herausgegeben von S. Patai und Z. Rappoport. Wiley, Chichester, 1991. XIV, 918 S., geb. £ 225.00. – ISBN 0-471-92457-1

Dieser umfangreiche zweite Band über Amidine und Imidsäureester aus Patais bekannter und umfassender Reihe erfüllt zwei Funktionen: Neun der sechzehn Kapitel ergänzen Abschnitte mit gleicher Thematik des Bandes 1 (1975) um Arbeiten bis 1989, wobei in der Mehrzahl neue Autoren gewonnen wurden. Die übrigen sieben Kapitel behandeln neue, in Band 1 noch nicht berücksichtigte Aspekte der Titelverbindungen. In vielen Abschnitten werden auch die chemisch nahe verwandten Guanidine besprochen sowie teilweise (hetero)cyclische Amidine und Imidsäureester. Acht Kapitel behandeln physikalisch-organische und spektroskopische Eigenschaften, die anderen acht Synthesen und Mechanismen.

Die ersten drei Kapitel befassen sich mit Struktur und Dynamik der Titelverbindungen. In Kapitel 1 (G. Häfelin ger, F. K. H. Kuske) werden allgemeine Aspekte und theoretische Daten, vorwiegend aus ab-initio-Berechnungen, umfassend und übersichtlich im Vergleich mit den verfügbaren experimentellen Daten dargeboten. Etwas aus dem Rahmen fällt Kapitel 2 (T. M. Krygowski, K. Woźniak), in dem mehr als 600 Kristallstrukturen mit statistischen Methoden analysiert und in nur 22 Literaturhinweise komprimiert werden, ohne jedoch Zugang zur Originalliteratur zu eröffnen. Zwar gelegentlich mit Kapitel 1 überschneidend, interessant jedoch durch die Konzentration auf dynamische und stereo-elektronische Eigenschaften, ist Kapitel 3 von C. L. Perrin.

Es folgen Chromatographie und Spektroskopie (Kap. 4, I. Búsko-Oszczapowicz, J. Oszczapowicz) sowie Massenspektrometrie (Kap. 5, S. Fornarini). Weitere Abschnitte sind der Thermochemie (Kap. 6, K. Pihlaja), den Säure-Base- und komplexchemischen Eigenschaften (Kap. 12, J. Oszczapowicz) und den elektronischen Einflüssen (Kap. 13, J. Shorter) gewidmet. Synthesen und Reaktionsverhalten von Amidinen, Imidsäurederivaten und Guanidinen werden in den Kapiteln 7–11 erfaßt (G. V. Boyd, D. G. Nelson, Y. Yamamoto und S. Kojima, V. I. Minkin und I. E. Mikhailov). Hier zeigt sich die große Bedeutung dieser Verbindungsklassen für die Synthese vielfältiger heterocyclischer, pharmazeutisch wichtiger Ringsysteme. In spezielleren Kapiteln werden die Strahlenchemie (Kap. 14, Z. B. Alfassi), die katalytischen Eigenschaften (Kap. 15, P. Ahlberg, L. Swahn) und die Elektrochemie (Kap. 16, J. S. Jaworski, M. K. Kalinowski) von Amidinen behandelt.

Ein Vergleich mit der eigenen Literatursammlung ergab, daß die Autoren meist gründlich recherchiert und sorgfältig ausgewählt haben. Daß sich die politischen Veränderungen auch in der Wissenschaft segensreich auswirken, belegen die Beteiligung osteuropäischer Autoren und die gründliche Erfassung auch der östlichen Literatur. Dieser Patai-Band wird daher seiner Aufgabe als Schlüssel zur Originalliteratur weit-