

Von der Koordinationschemie des Aluminiums über das Bourbaki-Gambit bis zur Biokatalyse in der organischen Synthese

Coordination Chemistry of Aluminum. Herausgegeben von *G. H. Robinson*. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1993. XIII, 234 S., geb. 189.00 DM/115.00 \$. – ISBN 3-527-28149-5/1-56081-059-9

Im vorliegenden Buch, das sich vorwiegend mit Eigenschaften und Strukturen aluminiumorganischer Verbindungen beschäftigt, wird eine wichtige Übersicht über dieses sehr aktuelle und in den letzten Jahren sich außerordentlich rasch ausweitende Arbeitsgebiet gegeben. A. Haaland bemüht sich im ersten Kapitel erfolgreich darum, durch die Klassifizierung der Wechselwirkungen von Atomen der fünften und sechsten Hauptgruppe zu Aluminium Ordnung in die verwirrende Zahl von Beispielen mit einer außerordentlich breiten Streuung von Bindungslängen zu bringen. Durch die auf den ersten Blick eher willkürliche Trennung in kovalente und dative Bindungen einschließlich der Mischung beider Formen wird ein sehr einfaches und anschauliches Konzept erreicht, das von ganz wenigen Ausnahmen abgesehen auch kleine Effekte richtig zu beschreiben vermag.

Im zweiten Kapitel stellt G. H. Robinson die faszinierende Strukturvielfalt vor, die für den Bereich der Al-N-Chemie inzwischen bekannt ist. Durch Umsetzung von Trialkylaluminium-Verbindungen mit einfachen oder chelatisierenden Aminen gelangt man inzwischen von monomeren Aminoalanen bis hin zu Clustern mit acht Al-N-Einheiten. An dieses Kapitel schließt sich ein vom sonstigen eher elementorganisch orientierten Inhalt abweichender Beitrag an, in dem C. Orvig

über die Koordinationschemie des Aluminiums in wässriger Lösung berichtet. Dieses in der gegenwärtigen Euphorie der Chemie der dritten Hauptgruppe arg vernachlässigte Arbeitsgebiet liefert, wie eindrucksvoll gezeigt wird, noch immer bemerkenswerte Resultate, wobei das Hauptinteresse naturgemäß kinetischen und thermodynamischen Daten gilt. Es besitzt daneben einen sehr aktuellen Bezug: Die Transportmechanismen von Aluminium-Ionen im menschlichen Körper werden im Zusammenhang mit der Alzheimer-Krankheit sehr intensiv untersucht.

A. R. Barron gibt eine sehr schöne Übersicht über Verbindungen mit Aluminium in ungewöhnlichen Oxidationsstufen, die in reiner und bei Raumtemperatur beständiger Form erst im Lauf der letzten Jahre zugänglich wurden. Bemerkenswerterweise wird dabei auch ausführlich über unbeständige, nur in fester Matrix erhaltene und untersuchte Spezies, beispielsweise aus Al und CO oder C_2H_4 , berichtet; der Vollständigkeit halber hätte man an dieser Stelle auch eine kurze Darstellung zu den unter extremen Bedingungen in der Gasphase erzeugten und untersuchten Teilchen bringen können. Nach den erst in jüngster Zeit isolierten und kristallstrukturanalytisch charakterisierten Verbindungen mit Al-Al-Bindung und Clustern aus Al-Atomen behandelt Barron paramagnetische Spezies, wobei sich in vielen Fällen zeigt, daß die freien Elektronen auf den Liganden zentriert sind und das Al-Atom tatsächlich die normale Dreiwertigkeit aufweist. Der Referent erlaubt sich hier eine kleine Anmerkung zur Korrektur: Als Kriterium für das Vorliegen einer isolierten Al-Al-Bindung wird in dem Artikel aufgrund der Ergebnisse an $R_2Al-AlR_2$ [$R = CH(SiMe_3)_2$] eine ^{13}C -NMR-Verschiebung der α -C-Atome nach tiefem Feld genannt; dies ist aber sicher nicht zutreffend, da alle Aluminiumverbindungen mit dreifach koordiniertem Aluminiumatom und einer Bis(trimethylsilyl)methyl-Gruppe eine entsprechende Tieffeldverschiebung aufweisen.

Blieben noch zwei Kapitel des Buches von J. P. Oliver et al. sowie von J. L. Atwood, die ausführlich und sehr übersichtlich über Alkoxide und Thiolate bzw. über

kationische und anionische aluminiumorganische Verbindungen berichten. Letzteres behandelt sehr ausführlich die Bildung von Clathraten anionischer, zweikerniger Aluminiumverbindungen; etwas zu kurz kommen dabei die kationischen Vertreter, die man zwar schon lange kennt, die aber nicht immer kristallstrukturanalytisch untersucht sind. Insbesondere fehlt mir ein Hinweis auf die Reaktion von $AlCl_3$ mit Pyridin, die bereits 1982 vollständig (einschließlich Kristallstruktur) beschrieben wurde.

Insgesamt halte ich dieses leicht lesbare Buch für eine gelungene Zusammenstellung zum vorliegenden Thema, das man auf Kosten der Übersichtlichkeit auch ausdehnen könnte auf beispielsweise Al-P-, Al-As-, Al-Übergangsmetall- oder Al-Alkyl-Verbindungen. Die Lektüre hat mir als einem mit dem Thema bereits vertrauten Leser viel Spaß gemacht, wobei ich über die unweigerlich vorhandenen Fehler hinwegsehen möchte. Das Buch richtet sich aber nicht nur an Spezialisten der dritten Hauptgruppe, sondern ist auch als Nachschlagewerk allgemein geeignet, da es für das sich rasch fortentwickelnde Thema mit einer breiten Anwendung der Literatur bis 1991 recht vollständig recherchiert und die Ergebnisse, zum Teil sehr übersichtlich in Tabellen und Abbildungen, wiedergibt.

Werner Uhl
Fachbereich Chemie
der Universität Oldenburg

Kinetic Theory and Irreversible Thermodynamics. Von *B. C. Eu*. Wiley, Chichester, 1992. 732 S., geb. 67.00 £. – ISBN 0-471-61524-2

Die Thermodynamik irreversibler Prozesse in Gleichgewichtsnähe ist heute ein etabliertes Teilgebiet der Physik und der Physikalischen Chemie. Zur Berechnung der durch irreversible Prozesse hervorgerufenen Entropieproduktion nimmt man an, daß sich lokal ein thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat. Zwischen Flüssen und treibenden thermodynamischen Kräften werden lineare Ansätze gewählt, bei denen die Reziprozitätsbedin-

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an den Buchredakteur Dr. Gerhard Karger, Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, D-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

gung von Onsager und das Curie-Prinzip eine wichtige Rolle spielen. Der Gültigkeitsbereich der linearen Ansätze muß durch das Experiment ermittelt werden.

Irreversible Prozesse finden aber auch unter Bedingungen statt, unter denen das betrachtete System sich weit entfernt vom Gleichgewicht befindet und die linearen Ansätze nicht länger anwendbar sind. Bei der Behandlung derartiger Prozesse treten eine Reihe grundsätzlicher Fragen auf, die beantwortet werden müssen, bevor versucht werden kann, eine geschlossene Theorie irreversibler Prozesse fern vom Gleichgewicht zu formulieren. Die vorliegende Monographie trägt dazu bei, eine erweiterte irreversible Thermodynamik zu entwickeln. Dabei werden irreversible kinetische Gleichungen wie die Boltzmann-Gleichung als grundlegende Gleichungen betrachtet, die auf mikroskopischen Bewegungsgleichungen von Teilchen beruhen. Die irreversiblen kinetischen Gleichungen werden dazu verwendet, das Verhalten makroskopischer Systeme (Gase, Flüssigkeiten) zu beschreiben. Dabei werden im Hinblick auf die Theorie irreversibler Prozesse Lösungsmethoden entwickelt, die mit den thermodynamischen Gesetzen konsistent sind.

Das Buch ist in 15 Kapitel gegliedert. Die Kontinuumstheorie und die Thermodynamik irreversibler Prozesse werden in den Kapiteln 2 und 8 (einschließlich eines Kapitels „Irreversible Prozesse in elektromagnetischen Feldern“) diskutiert, die kinetische Theorie und die statistisch-mechanischen Grundlagen der irreversiblen Thermodynamik fern vom Gleichgewicht in den Kapiteln 10 bis 15.

Ein Studium des Buches, das sich an theoretisch interessierte Physiker und Chemiker wendet, kann all denen empfohlen werden, die sich über den Stand der Bemühung zur Entwicklung einer erweiterten Thermodynamik irreversibler Prozesse informieren wollen.

Dietrich Woermann
Institut für Physikalische Chemie
der Universität Köln

The Inositol Phosphates. Chemical Synthesis and Biological Significance. Von D. C. Billington. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim/VCH Publishers, New York, 1993. XIV, 153 S., geb. 126.00 DM – ISBN 3-527-28152-5/0-89573-977-1

Vor nun gut einem Jahrzehnt stellten Michael Berridge et al. in der Zeitschrift *Nature* fest: „... micromolar concentrations of Ins(1,4,5)P₃ (1D-myo-inositol

1,4,5-trisphosphate) release Ca²⁺ from a non-mitochondrial intracellular store in pancreatic acinar cells. Our results strongly suggest that this is the same store that is released by acetylcholine.“ Somit wurde, etwa 30 Jahre nach Lowell Hokins Entdeckung des Agonist-stimulierten Phospholipid-Stoffwechsels, des „Phospholipid-Effekts“, mit der diese Forschungsrichtung ihren Anfang nahm, und acht Jahre, nachdem Michell die Beziehung zur Agonist-stimulierten, intrazellulären Freisetzung von Ca²⁺-Ionen herstellte, 1983 das fehlende molekulare Glied in Form einer zweiten intrazellulären Botensubstanz („second messenger“) gefunden, des polyphosphorylierten Cyclits Ins(1,4,5)P₃.

Seit 1983 kommt dieses neue Gebiet der Signalübermittlung auch nicht mehr zur Ruhe, und die Zahl neuer Erkenntnisse wächst ständig. Lowell Hokin bemerkte kürzlich: „The phosphoinositide field is currently the number one field in biochemistry in the number of citations (excluding molecular biology).“ So nimmt es nicht wunder, daß die meisten der auf diesem Gebiet tätigen Forscher, ob Chemiker oder Biologen, es für nahezu unmöglich halten, stets über alle Ereignisse auf dem Laufenden zu sein. Nur allzu häufig neigt man daher dazu, sich auf die in schöner Regelmäßigkeit erscheinenden Übersichtsartikel aus der Biologie zu verlassen, um der Notwendigkeit aus dem Weg zu gehen, die umfangreiche Originalliteratur aufarbeiten zu müssen. Solche Übersichtsartikel gehen jedoch, falls überhaupt, chemischen Fragen kaum in der für sie nötigen Tiefe nach, und es freut einen daher ganz besonders, nun dieses neue Buch in Händen zu halten, bei dem der Autor offensichtlich darum bemüht ist, speziell den Bedürfnissen der Biochemiker und denen der medizinisch orientierten Chemiker nachzukommen.

Schon bald nach Beginn dieses neuen Abschnitts der zellulären Signalübertragung wurde klar, daß dabei auch die Synthesechemie eine wichtige Rolle zu spielen hat: Das Interesse an der Chemie der Inositele erwachte etwa Mitte der achtziger Jahre erneut; Auslöser war die erste Synthese von Ins(1,4,5)P₃ im Jahre 1986. Auch hier auf diesem hart umkämpften Gebiet wurden rasch Fortschritte erzielt, doch ist die Chemie der neuen Inositolphosphate immer noch überschaubar und kann umfassend dargestellt werden. Bis jetzt lagen jedoch nur zwei größere Übersichtsartikel vor, einer davon vom Autor des Buches selbst. Obwohl „The Inositol Phosphates“ eine nützliche Ergänzung dieser Literatur ist, muß ich gestehen, daß ich größere Zweifel

darüber hege, inwieweit dieses Buch über die bereits erschienenen Übersichtsartikel hinausgeht.

Die chemische Synthese der Inositolphosphate wirft eine Vielzahl gravierender Probleme auf: Die regiospezifische Einführung von Schutzgruppen, um geeignete Intermediate für die Phosphorylierung zu erhalten, die Enantiomerentrennung dieser Intermediate, die Polyphosphorylierung von Intermediaten mit vicinalen Dioleinheiten, bei der es überaus wichtig ist, die leichte Bildung fünfgliedriger cyclischer Phosphate zu unterdrücken, die Abspaltung von Schutzgruppen aus vollständig geschützten Polyphosphaten mit gleichzeitiger Wanderung der Phosphatgruppen und schließlich die Reinigung der Endprodukte, der wasserlöslichen Polyphosphate.

Im wesentlichen sind alle diese Probleme gelöst, und es ist nun zumindest prinzipiell möglich, jedes Inositolpolyphosphat zu synthetisieren. Dies kommt in allen Teilen des Buches klar zum Ausdruck. Es wird jedoch noch immer viel Mühe darauf verwendet, neue Wege zu optisch aktiven Inositolphosphaten zu erkunden und die etablierten Methoden zu verbessern; über all dies und noch mehr informiert dieses Buch ausgezeichnet, und eine große Zahl von Synthesestrategien wird übersichtlich zusammengefaßt. Zwar wendet sich dieses Buch eindeutig an Chemiker, doch könnte es auch Biologen Hilfestellung leisten, die an einer bündigen Zusammenfassung des Fortschritts auf chemischem Gebiet interessiert sind, und die Grundwissen über die eher strukturellen, speziell stereochemischen Aspekte dieser Substanzklasse erlangen wollen. Unter diesem Gesichtspunkt spielt der biologische Hintergrund, der für die Leserschaft aus der Chemie sicher ausreicht, nur eine untergeordnete Rolle, und der Autor hält sich klugerweise von all den Kontroversen, die dieses Gebiet momentan heftig bewegen, fern. Nach den beiden Anfangskapiteln, die den Leser mit soviel biologischem Hintergrundwissen ausstatten, daß er in der Lage ist, die Beweggründe zu verstehen, die hinter dem größten Teil der präparativen Arbeiten stehen, kommt der Autor zu Kapitel drei, in dem ausführlich die grundlegenden, der Synthese von Inositolphosphaten innewohnenden Probleme erörtert werden, nämlich alle damit verbundenen Schritte Schützen, Phosphorylieren, Entschützen und Enantiomerentrennung. Daran schließt eine systematische Behandlung von Mono-, Bis-, Tris- und Tetraakisphosphaten an, mit detaillierten Zusammenfassungen unterschiedlicher präparativer Ansätze, wobei die chemische Literatur bis 1991 aufgearbeitet wur-