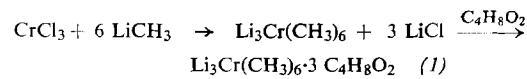


diertes Ferredoxin aufgenommen. Bei der Reduktion werden zwei Fe<sup>3+</sup> in Fe<sup>2+</sup> übergeführt. Weder im oxidierten noch im reduzierten Zustand treten freie Thiolgruppen auf. Das Redoxpotential ist zwischen pH = 6 (-360 mV) und pH = 9 (-496 mV) eine lineare Funktion des pH-Wertes. / Biochemistry 5, 6 (1966) / -Hö. [Rd 461]

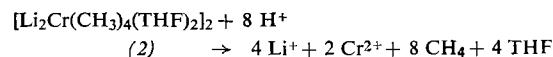
**Komplexe Methylchrom-Verbindungen** erhielten E. Kurras und J. Otto in Diäthyläther bei -18 °C nach:



Das Dioxan-Addukt (1) entsteht in ca. 45-proz. Ausbeute in Form blutroter, stäbchenförmiger Kristalle; überschüssiges Methylolithium und Lithiumchlorid werden als schwer lösliche Dioxan-Addukte gefällt. (1) ist löslich in Diäthyläther und Dioxan, unlöslich in Hexan; in Benzol tritt bei Zimmertemperatur Zersetzung ein. Der Komplex ist äußerst oxidations- und hydrolyseempfindlich und verbrennt an der Luft. (1) ist nach kryoskopischen Bestimmungen in Dioxan monomer. Das magnetische Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 3,75$  B.M. weist auf einen spinfreien Komplex mit d<sup>3</sup>-Konfiguration hin.

Wird das Reaktionsgemisch aber zum Sieden erhitzt, so bildet sich bei der fraktionierten Dioxanfällung ein gelber, feinkristalliner Niederschlag, der nach Umkristallisation aus Te-

trahydrofuran aus dem dimeren Dilithium-tetramethylchromat(II)-Tetrahydrofuran-Addukt (2) besteht. Wasser und andere protonenaktive Lösungsmittel hydrolysieren den Komplex (2) augenblicklich nach



Molekulargewichtsbestimmungen in Benzol erwiesen (2) als Dimeres; ESR-Signale blieben aus. / J. organomet. Chemistry 4, 114 (1965) / -Sch. [Rd 430]

**Der einleitende Schritt der Thiaminpyrophosphat-Katalyse bei der Pyruvat-Decarboxylierung ist nicht enzymkatalysiert.** Nach J. Ullrich und A. Manschreck läuft die Anionisierung an C-2 des Thiazolrings, die der Anlagerung der Carbonylgruppe vorangehen muß, bereits bei pH = 5 und 38 °C mit einer Halbwertszeit von 3 min ab. Bei höheren pH-Werten ist die Halbwertszeit noch wesentlich kürzer. Bei der Messung des H-D-Austauschs konnte bei pH = 5 keine Katalyse durch die Pyruvat-Decarboxylase aus Hefe festgestellt werden, obwohl das Enzym bei diesem pH-Wert funktionsfähig ist (pH-Optimum ca. 6). Für die kinetischen Messungen wurde die Protonenresonanzspektroskopie herangezogen. Meßgröße war die Intensitätsänderung des Signals  $\tau = 0,32$  für das Thiazol-Proton, bezogen auf das praktisch konstante Signal  $\tau = 2,06$  für das Pyrimidin-Proton in D<sub>2</sub>O. / Biochim. biophysica Acta 115, 46 (1966) / -Hö. [Rd 460]

## LITERATUR

**Houben-Weyl: Methoden der organischen Chemie.** Band 10, Teil 3 „Stickstoffverbindungen I/3“. Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965. 4. Aufl., herausgeg. v. Eugen Müller. XLIII, 971 S., 69 Tab. Subskriptionspreis bis zum Erscheinen des letzten Bandes DM 229,50, bei Einzelbezug DM 255,-[1].

Nachdem im Band XI/1–3 Amine und quartäre Ammoniumverbindungen behandelt wurden, sieht die Neuauflage des Houben-Weyl für die restlichen Stickstoffverbindungen noch drei Bände vor, von denen der dritte Teil als erster erschienen ist. Dieser erfaßt in bewährter Art die Herstellung und Umwandlung von Verbindungen mit mehrfach gebundenem Stickstoff, der wenigstens an einen aromatischen Rest gebunden ist. Die einzelnen Abschnitte – mit Ausnahme der beiden abweichenden Kapitel über Azide und Nitriloxide (s. u.) – wurden von Industriechemikern (Farbenfabriken Bayer) geschrieben, deren Erfahrung für eine zuverlässige Berichterstattung bürgt. Es muß jedoch betont werden, daß – entgegen einem verbreiteten Vorurteil – den behandelten Azo-Verbindungen allgemeine wissenschaftliche Bedeutung kommt, was sich besonders im Inhalt und Stil der Kapitel 1, 4 und 5 ausdrückt. In allen Fällen ist die Literatur der vergangenen 80 (!) Jahre sorgfältig ausgewertet worden (modernen Autoren zur Lektüre empfohlen) und erfreulicherweise bis 1964 berücksichtigt.

1. **Aromatische Diazoniumsalze** (200 S., 35 Tab., R. Pütter). Dieses Kapitel vermittelt einen lebhaften Eindruck von den zahlreichen Reaktionen zur Darstellung von Diazoniumsalzen und dem Einfluß der Bedingungen und Substituenten, wobei auch heterocyclische Diazoniumsalze berücksichtigt sind. Neben den Diazotierungsmethoden werden die direkte Einführung der Diazoniumgruppe, die Oxidation der Arylhydrazine und der Einsatz von Aminderivaten beschrieben. Die Umwandlungen unter Stickstoffabspaltung sind ebenfalls weitgehend erfaßt. Durch Einbau der wichtigsten theoretischen Ergebnisse und zahlreicher Tabellen gewinnt der Artikel zusätzlich.

2. **Diarylazoverbindungen** (244 S., 2 Tab., K. H. Schünemann). Dieses ungewöhnlich umfangreiche Gebiet wird an

geschickt gewählten Beispielen übersichtlich behandelt. Nach der Tautomerie der Hydroxy- und Amino-azoverbindungen werden die vielfältigen Kupplungen der Diazoniumsalze mit Kohlenwasserstoffen, Derivaten der aromatischen Amine und Phenole, die Reaktion zu Polyazoverbindungen und der Aufbau makromolekularer Azoverbindungen beschrieben. Auch wenig beachtete Reaktionen, z. B. die Cu<sup>2+</sup>-katalysierte Reaktion  $2 \text{ArN}_2^{\oplus} \rightarrow \text{Ar}-\text{N}=\text{N}-\text{Ar} + \text{N}_2$  (Vorländer) finden sich hier, desgleichen die Darstellung von Azoverbindungen aus reaktiven Methylenverbindungen oder Phenolen mit aktiven Aziden, sowie die oxidative Kupplung. Unter Alkylierung und Acylierung von Amino-azoverbindungen wird auch die Darstellung der Reaktivfarbstoffe beschrieben. Auf 22 Seiten finden sich zahlreiche Methoden zum Aufbau der Metallkomplexe von Azofarbstoffen. Dieses Kapitel wird den technisch orientierten Chemiker besonders ansprechen, zumal die Patentliteratur ausgiebig verwertet wurde.

3. **Aromatisch-aliphatische Azo- und Azoxyverbindungen, Arylhydrazone durch Kupplung** (73 S., 6 Tab., E. Enders). Dieses wissenschaftlich interessante Kapitel beschreibt die oxidative Umwandlung von Hydrazonen in Azoverbindungen, sowie die Kupplung mit reaktiven Methylenverbindungen (Japp-Klingemann-Reaktion). Auch ausgefallene Methoden sind berücksichtigt.

4. **Sonstige Arylazoverbindungen** (72 S., 8 Tab., R. Pütter). Unter diesem Titel sind Aryl-diazotate, -diazooäther, -diazosulfonate und -sulfone, -diazocarbonylsäurederivate usw. zusammengefaßt. Die mühsam zu lesende Originalliteratur dieser vielseitigen Stoffgruppe ist hier an charakteristischen Beispielen erläutert.

5. **Formazane** (33 S., 2 Tab., R. Pütter). Die altbekannte Verbindungsklasse hat durch die reversible Überführung in Tetrazoliumsalze und stabile Radikale neue Bedeutung erlangt. Die Vorstellungen über den Ablauf der Synthesen werden kritisch kommentiert.

6. **Aromatische Triazene und höhere Azohomologe** (44 S., 8 Tab., C. Söling). Neben den rein aromatischen Triazenen treten die aromatisch-aliphatischen Triazene wegen ihrer technischen Bedeutung als verkappte Diazoniumsalze hervor, zusammen mit der säurekatalysierten Rück-

[1] Vgl. Angew. Chem. 77, 61 (1965).

spaltung. Triaza-trimethincyanine finden sich überraschenderweise hier ebenfalls. Auch Tetrazene und Pentazdiene werden behandelt.

7. Aromatische Azoxyverbindungen (26 S., 1 Tab., K. H. Schünemann). Nach dem Konstitutionsproblem beschreibt dieser Abschnitt die Synthese aus Nitroso- und Hydroxylaminoaromaten, durch Reduktion von Nitro- sowie Oxidation von Azoverbindungen. Die mit Licht und mit Schwefelsäure unterschiedlich verlaufende Wallach-Umlagerung der Azoxyverbindungen verdient besonderes Interesse.

Die beiden letzten Kapitel verlassen den bisherigen Rahmen. C. Grundmann zeigt in vorzüglicher Weise die Bedeutung zweier funktioneller Gruppen im Gesamtgebiet der organischen Chemie.

8. Organische Azidverbindungen (54 S., 4 Tab.). Beginnend mit der Darstellung von Stickstoffwasserstoffsäure und ihren Salzen wird deren Einführung in organische Verbindungen durch Addition und Substitution sowie durch Umwandlung anderer stickstoffhaltiger Gruppen abgehandelt. Die Reaktionen der Azidverbindungen sind von großer allgemeiner Bedeutung: Addition an Mehrfachbindungen, Schmidt- und Curtiusabbau sowie die ausführlich beschriebene Reaktionsweise intermediär auftretender Nitrene.

9. Nitriloxide (29 S., 3 Tab.). Die sehr instruktive Beschreibung dieser wenig beachteten Stoffklasse befaßt sich außer mit der Darstellung (Übersichtstabelle) vor allem mit den zahlreichen Additionen an Mehrfachbindungen, die z. B. zu Furoxanen und Isoxazolderivaten führen. Beide Kapitel schließen mit Nachweismethoden für die betreffenden Gruppen.

Diese kurzen Inhaltsangaben lassen vielleicht ahnen, daß auch dieser Band die hochgesteckten Ziele des Gesamtwerkes erreicht. Dementsprechend steht der methodische Aspekt im Vordergrund, und die Versuchsbeschreibungen sind als Hilfe für analoge Experimente gedacht.

Der Band schließt mit einem ausführlichen Autoren- (42 S.) und Sachregister (38 S.), dem diesmal ein Sonderregister für Diazoniumsalze sowie die behandelten Azoverbindungen (nach Darstellungsmethoden gegliedert) beigefügt ist. Ein Patentregister hätte in diesem Falle nützlich sein können.

Ein Vorschlag für weitere Bände: Präparative Ausbeuten sollte man auf ganze Prozente beschränken. Die umfangreiche Zeitschriftenliste (37 S.) wäre am Schluß besser platziert, desgleichen die Abkürzungstabelle in gestraffter Form als Ausklappseite.

S. Hünig [NB 479]

**Friedel-Crafts and Related Reactions.** Herausgeg. von G. Olah. Band III: Acylation and Related Reactions, Teil 1 und Teil 2. Interscience Publishers, a Division of John Wiley & Sons, New York-London-Sydney 1964. 1. Aufl., Teil 1 und Teil 2 zus. 1606 S., zahlr. Tab., geb. £ 22.10.0.

Wie bereits in dem vor kurzem erschienenen Band II, der die Alkylierungsreaktionen behandelt, beabsichtigt der Herausgeber auch im nunmehr vorliegenden Band III „Acylation and Related Reactions“ ordnende Prinzipien in das kaum noch übersehbare Gebiet der unter Mitwirkung von Lewis- oder Brønsted-Säuren ablaufenden Reaktionen hineinzutragen.

Im Teil 1 werden nacheinander besprochen die Synthesen aromatischer Ketone (Kap. XXXI, P. H. Gore), die Houben-Hoesch-Synthesen und damit verwandte Reaktionen (Kap. XXXII, W. Ruske), die Fries-Reaktion (Kap. XXXIII, I. Gerecs) und die Acylierung mit Di- und Polycarbonsäuren und deren Derivaten (Kap. XXXIV, A. G. Peto). Teil 2 enthält die cyclisierenden Acylierungen (Kap. XXXV, S. Sethia), eine Übersicht über Acylierungsmechanismen (Kap. XXXVI, F. R. Jensen und G. Goldman), die Acylierungen lipatischer Verbindungen (Kap. XXXVII, C. D. Nenitzescu und A. T. Balaban), Aldehyd-Synthesen durch Formylierungsreaktionen (Kap. XXXVIII, G. A. Olah und S. J. Kuhn), äure-Synthesen durch Carboxylierungsreaktionen (Kap. XXXIX, G. A. Olah und J. A. Olah), Sulfonylierungen (Kap.

XL, F. R. Jensen und G. Goldman), sowie einen kurzen Abschnitt über die Fries-Reaktion der Aryl-arensulfonate (Kap. XLI, F. R. Jensen und G. Goldman). Es folgen die Sulfonierungsreaktionen (Kap. XLII, K. L. Nelson), Nitrierungen (Kap. XLIII, G. A. Olah und S. J. Kuhn), Aminierungen (Kap. XLIV, P. Kovacic), Perchlorylierungen (Kap. XLV, C. E. Inman, R. E. Oesterling und F. L. Scott) und schließlich die Halogenierungen (Kap. XLVI, H. P. Braendlin und E. T. McBee).

Obgleich die Behandlung der allgemeineren Probleme, die mit der Reaktion organischer Verbindungen in Gegenwart von Lewis-Säuren als Katalysatoren verbunden sind, dem Band I des Gesamtwerkes vorbehalten ist, findet man kürzere, durchweg sehr lebenswerte theoretische Betrachtungen innerhalb der einzelnen Kapitel. Dabei bleibt der Charakter eines Buches für den Praktiker gewahrt; dies vor allem durch die sehr zahlreichen Tabellen, die rund ein Drittel der Seitenzahl beider Teile betragen. Im Interesse einer noch rascheren Information wäre es allerdings wünschenswert, bei den tabellarisch aufgeführten Reaktionen — soweit dies möglich ist — neben dem Hinweis auf die Originalliteratur auch die Seitenzahl anzugeben, unter der die Reaktion im Text zu finden ist.

Das Buch ist eine glückliche Synthese aus Monographie und Handbuch. Es vermittelt dem Leser eine vollständige Darstellung des Gebietes, der nach Prägnanz, Modernität und Ausgewogenheit gegenwärtig nichts Adäquates zur Seite gestellt werden kann; hinzu kommt, daß eine mit dem eingeskizzierten Vorhaben häufig verbundene subjektive Überbewertung des einen oder anderen Aspektes sorgsam vermieden wurde. So kann die Anschaffung der beiden Teile — auch unabhängig vom Gesamtwerk — aus Überzeugung empfohlen werden.

J. Gosselck [NB 433]

**Klassische und molekulare Genetik.** Von C. Bresch. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1964. 1. Aufl., VIII, 319 S., zahlr. Abb., 14 Tafeln, kart. DM 32.—.

Das Erscheinen dieses Lehrbuches ist sehr zu begrüßen. Die zentrale Stellung der Genetik in der Biologie, die einsichtige Forscher schon um die Jahrhundertwende erkannt hatten, wird heute auch Außenstehenden deutlich. Im Gegensatz zur unbelebten Materie tritt uns das Leben immer in Form von Individuen entgegen, deren Struktur und deren Reaktionen offensichtlich auf ein Ziel ausgerichtet sind: die Herstellung möglichst zahlreicher identischer Kopien ihrer selbst. Seltene „Fehldrucke“, die wiederum identisch vervielfältigt werden, schaffen neue Individuentypen und geben die Möglichkeit zur Selektion und damit auch der Evolution. Der Evolutionsprozeß wird beschleunigt durch den Austausch und die Neukombination der Eigenschaften in Sexualvorgängen. Mit der Aufzählung dieser elementaren Verhaltensweisen lebender Materie ist auch das Tätigkeitsfeld der Genetik — der „klassischen“ wie der „molekularen“ — allgemein umrissen. Der enorme Bestand an biologischen und biochemischen Detailkenntnissen, der sich hinter dieser schlichten Feststellung verbirgt, ist heute kaum noch von einem einzelnen zu überblicken; in Deutschland bietet sich dem Eingeweihten überdies ein trauriger Kontrast in der bis vor kurzem geradezu stiefmütterlichen Behandlung des Stoffes im akademischen Unterricht und in den Lehrbüchern der Biologie.

Der Verfasser des vorliegenden Werkes, C. Bresch, ist ein Vertreter der modernen, „molekularen“ Biologie; er ist von der Physik her zur Biologie gestoßen. Er hat den gesamten Stoff der molekularen Genetik — aktuell bis fast auf die letzte Minute — in klarer, leicht faßlicher, „erlernbarer“ Form resümiert und darüberhinaus den Mut gehabt, den Stoff in den Rahmen einer knappen Darstellung der klassischen Vererbungslehre zu stellen. Vor diesem großangelegten Versuch muß jede Kritik zunächst verstummen. Und doch: man würde sich manches für die nächste Auflage gründlicher, weniger aphoristisch dargestellt wünschen. Das gilt fast ausschließlich für die „klassischen“ Kapitel des Lehrbuches und kann hier im Detail nicht nachgewiesen werden.