

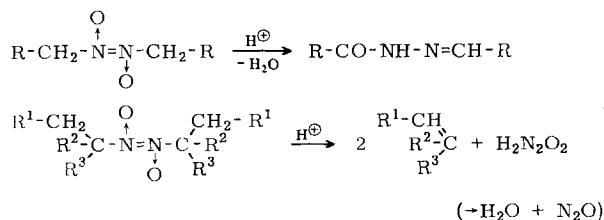
Eine Reaktion über Weg 1 läßt sich sehr leicht verwirklichen; es handelt sich um die normale Reaktion sekundärer Nitrosoverbindungen mit Säuren. Weg 3 wird beschritten, wenn R² ein relativ stabiles Carbeniumion ist, z.B.:



In diesen Fällen läuft die Fragmentierung oft der prototropen Umlagerung den Rang ab.

Für Weg 2, die nucleophile 1,2-Umlagerung zu Nitronen, konnte bisher noch kein Beispiel gefunden werden.

Neben den oben formulierten Reaktionen findet bei dimeren Nitrosoverbindungen mit primär gebundener Nitrosogruppe eine disproportionierende Umlagerung, bei solchen mit tertiär gebundener Nitrosogruppe eine Eliminierung statt:



[GDCh-Ortsverband Marl-Hüls, am 2. November 1966]

[VB 29]

RUNDSCHAU

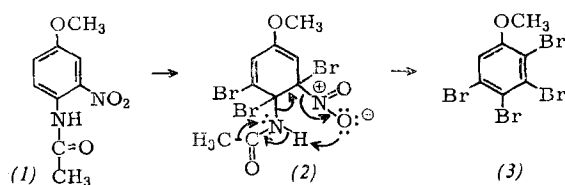
5'-Hydroxyl-polynucleotid-Kinase haben A. Novogrodsky und Mitarbeiter charakterisiert und aus phageninfizierten (T1 und T5) *Escherichia coli* angereichert. Das Enzym katalysiert die Phosphorylierung von freien 5'-Hydroxygruppen von Polynucleotiden oder 3'-Mononucleotiden. Nucleoside oder in 2'-Stellung substituierte Nucleoside werden nicht phosphoryliert. Phosphatdonatoren sind ATP, GTP, UTP und CTP. Folgende Beobachtungen führten zur Charakterisierung des Enzyms: 1. Micrococcal-Nuclease, eine Endonuclease, die Bruchstücke mit freier 5'-Hydroxygruppe aus DNS und RNS produziert, vergrößert die Phosphataktivität von DNS und RNS. 2. Durch alkalische Phosphatase und Phosphomonoesterase wird aus Polynucleotiden, die mittels der Kinase durch ³²P-Phosphat in 5'-Stellung markiert sind, ³²P-Phosphat abgespalten. 3. Polyriboadenylat und Polyribocytidylat, wie unter 2 markiert, liefern beim alkalischen Abbau markiertes 2'(3')-5'-Adenosindiphosphat bzw. 2'(3')-5'-Cytidindiphosphat. 4. Auch während des Abbaus eines Polynucleotids vom 3'-Ende her (durch Schlangengift-Phosphodiesterase) wird ³²P-Phosphat durch die Kinase am 5'-Ende eingebaut. Die Kinase wurde auch in Rattenleber-Zellkernen nachgewiesen, nicht aber in nicht-infizierten *E. coli*. / J. biol. Chemistry 241, 2923, 2933 (1966) / -Hö. [Rd 569]

Die Desensibilisierung der Fructose-1,6-diphosphatase durch chemische Modifikation gelang O. M. Rosen und S. M. Rosen. Das Enzym katalysiert die Dephosphorylierung von Fructose-1,6-diphosphat zu Fructose-6-phosphat. Es wird reversibel und nichtkompetitiv durch AMP gehemmt, während das die umgekehrte Reaktion katalysierende Enzym Phosphofructokinase durch AMP aktiviert wird. Die Hemmung durch AMP wird verhindert (Desensibilisierung), wenn das Enzym in Gegenwart von Fructose-1,6-diphosphat mit 1-Fluor-2,4-dinitrobenzol behandelt wird. Dabei tritt kein Aktivitätsverlust ein. Die Desensibilisierung ist irreversibel. Das Enzym wird irreversibel desaktiviert, wenn es in Abwesenheit von Fructose-1,6-diphosphat mit dem Fluordinitrobenzol behandelt wird. Nach Totalhydrolyse des mit Fluordinitrobenzol behandelten Enzyms wurden o-Dinitrophenyl-tyrosin und o-Dinitrophenyl-lysin in gleichen Mengen gefunden. Eine reversible Desensibilisierung ist mit p-Chlorquecksilber-benzoat oder Harnstoff möglich. / Proc. nat. Acad. Sci. USA 55, 1156 (1966) / -Hö. [Rd 577]

Für die Wechselwirkung zwischen Aminoacyl-tRNS und Transferase I konnten F. Ibuki, E. Gasior und K. Moldave Beweise bringen. Für die Übertragung von Aminosäuren aus Aminoacyl-tRNS auf Peptide sind außer Ribosomen und

mRNS Guanosintriphosphat, Thiol und die Aminoacyltransferasen I und II nötig. Die sehr labile Transferase I ist im Reaktionsansatz relativ stabil. Die Stabilisierung konnte allein auf die Wechselwirkung mit Aminoacyl-tRNS zurückgeführt werden, deren Einfluß durch Abspaltung der Aminosäure verlorengeht. Eine Spezifität gegenüber den tRNS-Spezies ist nicht nachzuweisen. Umgekehrt schützt die Transferase I die Aminoacyl-tRNS vor Hydrolyse. Es scheint, als ob ein Komplex TransferaseI-Aminoacyl-tRNS gebildet wird, in dem sich die Komponenten gegenseitig stabilisieren. / J. biol. Chemistry 241, 2188 (1966) / -Hö. [Rd 578]

Die gleichzeitige Verdrängung einer Acetamido- und einer Nitrogruppe während der Bromierung von 4-Acetamido-3-nitroanisole (1) beobachteten C. R. Harrison und J. F. W. McOmie, während 4-Amino-3-nitroanisole normal zu 4-Amino-3-brom-5-nitroanisole bromiert wird. Aus (1) erhält man dabei in Eisessig in Anwesenheit einer Spur Pyridin zu 57% das bisher unbekannte 2,3,4,5-Tetrabromanisole (3) (Fp = 140–141°C). Der folgende Reaktionsmechanismus deutet ebenfalls eine Reihe früher ungeklärter Tatsachen, z. B. daß bei der Bromierung von Anilinen mit HBr/HNO₃ die



Acetamidogruppe durch Brom substituiert wird: Zunächst wird (1) in 5-Stellung bromiert, anschließend wird ein Molekül Brom zu (2) addiert. (2) eliminiert nun gleichzeitig HNO₂ und Methylisocyanat und wird schließlich nochmals bromiert (zu (3)). / J. chem. Soc. (London) C 1966, 997 / -Bu.

[Rd 545]

Als Alternative zur Sandmeyer-Reaktion schlagen J. I. G. Cadogan, D. A. Roy und D. M. Smith für die Darstellung aromatischer Bromverbindungen die Diazotierung aromatischer Amine mit Amylnitrit in Bromoform bei 100°C vor. Chlorverbindungen liefert das Verfahren in schlechteren Ausbeuten, da Chlor-Atome schwerer radikalisch abgespalten werden. Beispiele: p-Bromanilin → 69% p-Dibrombenzol, o-Aminobenzoesäuremethylester → 71% o-Brombenzoesäuremethylester. / J. chem. Soc. (London) C 1966, 1250 / -Bu. [Rd 546]

2-Pyridincarbaldehyd-oxime stellten *F. A. Daniher, B. A. Hackley* und *A. B. Ash* in Anlehnung an eine Methode von *S. Forman* in einer einstufigen Reaktion aus 2-Chlormethylpyridinen und einer gepufferten wäßrig-äthanolischen Lösung von Hydroxylammoniumchlorid her. Beispiele: 5-Chlor-2-chlormethylpyridin lieferte 63 % 5-Chlor-2-pyridincarbaldehyd-oxim (Fp = 194–195 °C); 6-Chlormethyl-3-pyridincarbonsäure-äthylester ergab 72 % 6-Hydroxyiminomethyl-3-pyridincarbonsäure-äthylester (Fp = 128–129 °C). Diese Verbindungen, die früher nur über mehrstufige Synthesen zugänglich waren, sind Vorstufen zu *N*-Methyl-2-hydroxyiminomethyl-pyridiniumjodiden, die als Mittel gegen Vergiftungen durch organische Phosphine Interesse besitzen. / *J. org. Chemistry* 31, 2709 (1966) / –Bu. [Rd 563]

Alkalimetallhaltige magere $H_2/N_2/O_2$ -Flammen untersuchten *M. J. McEwan* und *L. F. Phillips* spektrophotometrisch bei ca. 2000 °K. Sie stellten fest, daß durch die Reaktion

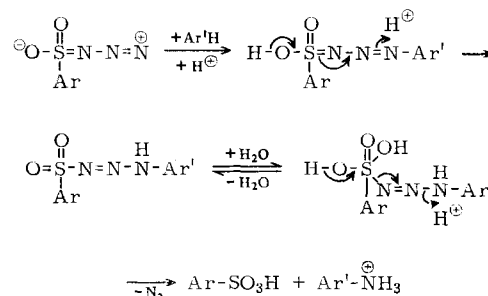
$$\text{Na} + \text{O}_2 + \text{M} = \text{NaO}_2 + \text{M} \quad \text{M} = \text{Stoßpartner}$$

beträchtliche Mengen NaO_2 gebildet werden. Aus gemessenen Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktion wurde die Dissoziationsenergie $D_{\text{Na}-\text{O}_2}^\circ$ zu 65 ± 3 kcal/mol bestimmt. Entsprechend verhält sich Kalium; wegen der größeren Stabilität von KO_2 ließ sich die Dissoziationsenergie hier nicht ermitteln. / Trans. Faraday Soc. 62, 1717 (1966) / -Hz. J. [rd 593]

Die Bedingungen der mRNS-Bindung an Ribosomen untersuchte P. B. Moore. Die Versuche wurden mit Ribosomen aus *Escherichia coli* und mit synthetischen Homopolynucleotiden (Poly-U und Poly-C) unternommen. Optimale Konzentration an Magnesiumionen war 10^{-2} M, doch konnte Mg^{2+} durch Ca^{2+} und Mn^{2+} und sogar durch Spermidin (Polykation, 10^{-3} M) ersetzt werden. Deshalb ist es unwahrscheinlich, daß die Kationen eine Funktion als Komplexbildner ausüben. Jedes Ribosom kann nur Poly-U oder Poly-C binden — ein Hinweis auf die Existenz nur einer mRNS-Bin-

ungsstelle pro Ribosom. Keinesfalls waren zur mRNA-Bindung weitere Cofaktoren nötig wie tRNA, GTP oder die Transferasen. Wegen der Vorbehandlung der Ribosomen ist es sehr unwahrscheinlich, daß diese Faktoren noch an gebunden gewesen sein könnten. / J. molecular Biol. 18, 8 (1966) / -Hö. [Rd 570]

Eine säurekatalysierte Aminierung von Aromaten durch Arensulfonylazide ist nach *G. S. Sidhu, G. Thyagarajan* und *U. T. Bhalariao* möglich. (Die Synthesemethode wurde beim Studium der Schmidtschen Reaktion an Chromanonen entdeckt). Mit guten Ausbeuten (vgl. Tabelle) spielt sich in konz. H_2SO_4 schon unterhalb 25°C folgende Reaktion ab:



Ar	Ar'-NH ₂	Ausb. (%)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅ -NH ₂	60-65
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	C ₆ H ₅ -NH ₂	60-65
C ₆ H ₅	<i>o</i> - u. <i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄ -NH ₂	55-60
<i>p</i> -CH ₃ -C ₆ H ₄	<i>o</i> - u. <i>p</i> -Cl-C ₆ H ₄ -NH ₂	35-40

Da Substituenten im Kern des Arensulfonylazids offensichtlich ohne Einfluß sind, schließen die Autoren auf eine unmittelbare elektrophile Substitution des Substrats Ar^{H} durch das Azid ArSO_2N_3 . / Chem. and Ind. 1966, 1301 / -Jg. [Rd 594]

LITERATUR

The Structure of Small Molecules. Von *W. J. Orville-Thomas*.
Monographienreihe: Principles of Modern Chemistry.
Elsevier Publishing Company, Amsterdam-New York
1966. 1. Aufl., VII, 189 S., 55 Abb., geb. Dfl. 26.—.

Das vorliegende Buch ist der erste Band in einer Reihe von Monographien, die nach Umfang und Anlage als Grundlage für eine zweistündige einsemestrige Vorlesung dienen sollen.

Der hier besprochene Band befaßt sich speziell mit der Anwendung quantenchemischer Begriffe auf das Verständnis der Elektronenstruktur und der Bindungsverhältnisse in „kleinen“ mehratomigen Molekülen, d.h. in solchen mit etwa bis 5 Atomen. Dies ist zwar eine recht enge Auswahl aus dem gesamten Anwendungsbereich der Quantenchemie, die aber methodisch durchaus gerechtfertigt ist. Für diese Moleküle mit ihrer recht unterschiedlichen chemischen Zusammensetzung und Geometrie sind tatsächlich andere Modellvorstellungen zweckmäßig als etwa für die recht einheitliche Gruppe der ebenen, aromatischen Kohlenwasserstoffe.

Die Darstellung ist auf Chemiker zugeschnitten. Verwendet wird die Methode der Molekülbahnen in ihrer nach *E. Hückel* benannten Version (HMO-Methode). Nach einer kurzen Einleitung folgen Abschnitte über die Grundbegriffe der chemischen Bindung, die Eigenschaften solcher Bindungen (Bindungslänge, -winkel und -energien, Kraftkonstanten und Bindungsmomente) und ein weiterer Abschnitt mit einem allerdings nur rudimentären Überblick über die Quantenmechanik. Es folgt ein Abschnitt über die Stereochemie und ihre quantenchemische Deutung, sowie ein abschließendes Kapitel — das nach Auffassung des Rezensenten das Interessanteste an diesem Buch ist — über die Elektronenstruktur einer großen Zahl von Einzelmolekülen, die durch ein

theoretisches Ordnungsprinzip zu Gruppen zusammengefaßt sind. Sehr nützlich ist auch das folgende Substanzenregister. Als Einführung in das Gesamtgebiet der Quantenchemie ist das Buch nicht so sehr geeignet und ja auch nicht gedacht, wohl aber zur Information über die große Anzahl der darin behandelten Moleküle.

W. A. Rineel [NR 521]

Katalytische Hydrierungen im Organisch-Chemischen Laboratorium. Von *F. Zymalkowski*. Ferd. Enke Verlag, Stuttgart 1965. 1. Aufl., VIII, 360 S., 15 Abb., geh. DM 80.—, Gnzl. DM 86.—.

Das Buch bietet einen Überblick über die Methoden der katalytischen Hydrierung. Der erste allgemeine Teil enthält eine ausführliche Beschreibung der Methodik und der Hydrierungskatalysatoren, wobei bewußt die technischen Verfahren ausklammert werden. In dem wesentlich umfangreicheren speziellen Teil wird die Anwendung der katalytischen Hydrierung, nach Reduktionsschritten geordnet, ausführlich dargestellt. Es werden an Hand zahlreicher, charakteristischer Beispiele die Möglichkeiten und Grenzen der Methode übersichtlich aufgezeichnet. Erfreulicherweise wird auch der Besprechung des sterischen Verlaufs der Hydrierung ein weiter Raum gewährt. Zahlreiche Arbeitsvorschriften sind in den Text eingestreut, so daß dieses Buch eine besonders gut gelungene Kombination von Monographie und Laboratoriumsbuch darstellt. Über 1000 sinnvoll ausgewählte Literaturzitate erhöhen den Wert des Buches. Das Buch schließt zweifellos eine Lücke im deutschen Schrifttum und dürfte für jeden präparativ arbeitenden organischen Chemiker von großem Wert sein. Die Anschaffung kann ohne jede Einschränkung empfohlen werden.

H. Stetter [NB 513]