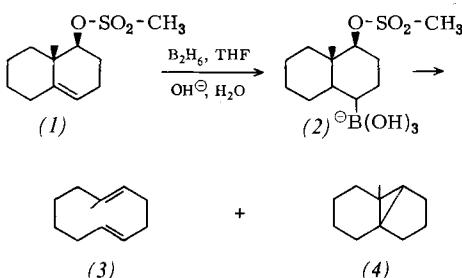


Über die Synthese von 1,5-Dienen sowie 1,5- und 1,6-Cyclo-dienien durch solvolytische Spaltung intermediärer Boronsäure-Derivate wie (2) gibt J. A. Marshall einen Überblick. Besonders interessierten dabei die 1,5-Diene, die z. B. an der Biosynthese von Terpenen beteiligt sind.



Ein typisches Beispiel ist die Überführung des Sulfonats (1) mit Diboran in das Produkt (2), das anschließend alkalisch zu 1-Methyl-1,5-cyclododecadien (3) und zum Tricyclus (4) (97:3) zerlegt wird. [Diene Synthesis via Boronate Fragmentation. *Synthesis* 1971, 229–235; 31 Zitate, 1 Tabelle]

[Rd 405-L]

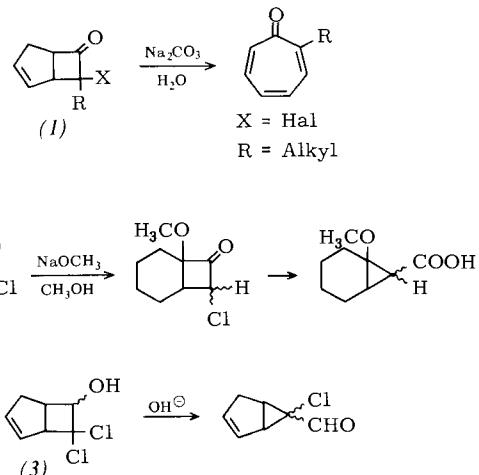
Eine kurze Übersicht über neue Anwendungen des Faraday-Effektes in der Chemie gibt A. J. McCaffery. Unter Faraday-Effekt (magnetischem Circulardichroismus, MCD) versteht man den Unterschied der Extinktionen von links- und rechtscircular polarisiertem Licht unter dem Einfluß eines longitudinalen Magnetfeldes. Das Zustandekommen von MCD wird an einfachen Beispielen erläutert und die Theorie des Effektes kurz umrissen. Wichtig ist die Messung des MCD insbesondere bei der Zuordnung von Absorptionsbanden zu bestimmten Elektronenübergängen. Weitere jetzt schon praktizierte Anwendungen sowie zukünftige Entwicklungsmöglichkeiten werden abgehandelt. [New Applications for Magnetic Circular Dichroism. *Nature Phys. Sci.* 232, 137–140 (1971); 35 Zitate, 2 Abb.]

[Rd 409-H]

Über eine moderne Methode zur Berechnung der Gitterenergien von Salzen mit komplexen Ionen berichten H. D. B. Jenkins und T. C. Waddington. Für die Rechnung wird ein Modell verwendet, das jedes Atom oder Ion im Kristall als Punktladung betrachtet; die Abstände werden aus Kristallstrukturdaten übernommen. Als Parameter geht die Ladung der Bestandteile der Komplexe in die Energieberechnung ein. Mit der Zusatzannahme, daß die Ladungsverteilung in komplexen Ionen nicht von der speziellen Kristallstruktur abhängt, kann man dann durch Vergleich der Gitterenergien von polymorphen Salzen oder von Komplexsalzreihen mit verschiedenen Gegenionen den Ladungsparameter eliminieren bzw. die Ladungsverteilung im Komplexion berechnen. [Lattice energies, charge distributions and thermochemical data for salts containing complex ions. *Nature Phys. Sci.* 232, 5–7 (1971); 19 Zitate, 2 Abb.]

[Rd 410-H]

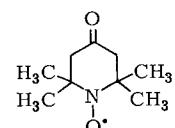
Über Synthese und 1,2-Cycloadditionen halogenierter Ketene berichtet W. T. Brady. Zunächst wird die Synthese von Di-halogen- und Monohalogenketenen sowie Alkylhalogen- und Phenylhalogenketenen beschrieben. Die meisten Verbindungen dieser Art lassen sich nicht isolieren. Die präparative Verwendbarkeit der halogenierten Ketene wird an der Synthese von 2-Halogen- und 2,2-Dihalogen-cyclo-



butanonen durch Anlagerung an Olefine gezeigt. Durch Addition an Ketene, Imine und Carbodiimide entstehen funktionell substituierte β -Lactone, β -Lactame bzw. β -Imino- β -lactame. Tropon-Derivate werden über die Cyclopentadien-Addukte, z. B. (1), Cyclopropan-Derivate über Cyclobutanone und Cyclobutanole, z. B. (2) bzw. (3), gewonnen. [Halogenated Ketenes: Valuable Intermediates in Organic Synthesis. *Synthesis* 1971, 415–422; 71 Zitate]

[Rd 414-M]

Die Reaktionen stabiler Nitroxyl-Radikale fassen E. G. Rostantsev und V. D. Sholle zusammen. Behandelt werden: Zersetzung und Stabilität von Nitroxyl-Radikalen wie (1), Redoxreaktionen, Radikalreaktionen, Komplexbildung sowie Reaktionen ohne Beeinflussung der freien Valenz (d. h. ohne Beteiligung des Radikalzentrums). Die letztgenannten



Reaktionen bilden die Grundlage von Spinmarkierungsmethoden, die sich u. a. in Biochemie und Molekularbiologie bewährt haben. [Synthesis and Reactions of Stable Nitroxyl Radicals. II. Reactions. *Synthesis* 1971, 401–414; 178 Zitate, 3 Tabellen]

[Rd 415-M]

Einen Überblick über die Stereochemie fünffach koordinierter Nickel(II)- und Kobalt(II)-Komplexe gibt P. L. Orioli. Die relativen Stabilitäten der beiden denkbaren Idealkonfigurationen (trigonale Bipyramide und quadratische Py-

ramide) in verschiedenen Umgebungen werden erörtert sowie Faktoren, die ein Abweichen von diesen idealen Geometrien bedingen können. Dann werden die bekannten Nickel(II)- und Kobalt(II)-Komplexe mit dieser Koordinationszahl jeweils nach high-spin- und low-spin-Komplexen getrennt aufgeführt. [The Stereochemistry of Five-coordinate Nickel(II) and Cobalt(II) Complexes. *Coord. Chem. Rev.* 6, 285–308 (1971); 76 Zitate, 7 Abb., 6 Tabellen]

[Rd 411 –H]

Methoden zur Synthese von Polyaminomonosacchariden (Di-, Tri- und Tetraaminozuckern) bespricht in einer Übersicht *F.J.M. Rajabalee*. Die Amino-Funktionen werden meist durch N-haltige Nucleophile eingeführt, und zwar entweder direkt oder über cyclische Zwischenstufen (Epoxide, Aziridine, 1,3-Oxazoline, 1,3-Oxazolone). Vielfach sind Nitrozucker geeignete Vorstufen für Polyaminosaccharide. [Synthesis 1971, 359–366; 70 Zitate]

[Rd 416 –M]

Über das „Schmelzen“ von d(T-A)-Oligomeren als Modellreaktion für das Schmelzen der DNA berichtet *R. L. Baldwin*. d(T-A)_n, 5 ≤ n ≤ 25, bestehen aus Desoxythymin und Desoxyadenin; als „Schmelzen“ wird der Übergang der Helixform in eine Form ohne Basenpaarung definiert. Es interessierte speziell das Verhalten von Haarnadelschleifen (hairpin loops), die bei der Basenpaarung innerhalb eines Stranges zustandekommen. Die kleinstmögliche

Schleife wird von vier Basen gebildet. Es werden Methoden beschrieben, wie die Parameter zur Berechnung der Schmelzkurven bestimmt werden können. Bei hohen Gegenion-Konzentrationen entsprechen die Schmelzkurven linearer Oligomerer der Theorie, bei niedrigen muß die Länge des Oligomeren berücksichtigt werden. Die Arbeit schließt mit Anmerkungen zum kinetischen Verhalten der Haarnadelhelices. [Experimental Tests of the Theory of Deoxynucleic Acid Melting with d(T-A) Oligomers. *Accounts Chem. Res.* 4, 265–272 (1971); 38 Zitate, 4 Abb.]

[Rd 417 –L]

Über die Eigenschaften sauberer Metalloberflächen und Reaktionen an ihnen berichtet zusammenfassend *R.P.H. Gasser*. Voraussetzung ist das Arbeiten im Ultrahochvakuum bei wenigstens 10⁻⁹, besser 10⁻¹⁰ Torr. Bei den Reaktionen zwischen Gas und Metall interessieren a) Adsorption, b) Reaktionen an der Oberfläche, c) Desorption. Dabei wird entweder die Zusammensetzung des Gases überwacht oder die Änderung einer Eigenschaft des Metalls verfolgt. Neben der Theorie der Adsorption wird u.a. die Anwendung der Heizdrahttechnik, der Feldemissions- und Feldionenmikroskopie, der Beugungsuntersuchungen mit langsamem Elektronen (LEED) und der Massenspektroskopie besprochen. [Properties and Reactions of Clean Metal Surfaces. *Quart. Rev. Chem. Soc.* 25, 223–238 (1971); 12 Zitate, 6 Abb.]

[Rd 418 –K]

LITERATUR

Methoden der enzymatischen Analyse. Herausgeg. von *H. U. Bergmeyer*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr. 1970. 2. Aufl., LXIX, 2220 S., zahlr. Abb., geb. DM 285.—.

Die zweite Auflage der „Methoden der enzymatischen Analyse“ ist erschienen, und es ist unnötig, das von *H. U. Bergmeyer* unter Mitwirkung von 230 Autoren herausgegebene Werk noch zu loben, wenn man die Rezensionen der ersten Auflage gelesen hat^[1]. Da nach wie vor kein vergleichbares Werk existiert, bleibt nur übrig, auf weitere Vorzüge oder Verbesserungen gegenüber der ersten Auflage hinzuweisen.

Die neue Auflage zeigt dieses Laboratoriumshandbuch in wesentlich erweiterter, zweibändiger Form. Die Darstellung erscheint trotz des fast doppelten Umfangs übersichtlicher, die mitgeteilte Information präziser und stärker auf praktischem Gebrauch im klinischen und biochemischen Laboratorium hin ausgewählt. Zu dieser Klarheit trägt die sorgfältige technische Aufmachung des Werkes wesentlich bei.

Die generelle Einteilung des Stoffes in vier Abschnitte wurde beibehalten; lediglich innerhalb der Abschnitte fanden Umstellungen statt. Der allgemeinen Einführung folgen die biochemischen Reagentien im 2. Abschnitt, sodann die Methoden zur Messung von Enzymaktivitäten und als

vierter und letzter Abschnitt die Methoden zur Bestimmung von Metaboliten. Die allgemeine Einführung bekam mit einer Erweiterung auf das Neunfache ihres Umfangs einen völlig neuen Charakter. Abgesehen von der Beschreibung neuer Analysenmethoden wie etwa dem enzymatischen Isotopenverdünnungsprinzip oder der Beschreibung von Analysenautomaten wird mit dem neu hinzugefügten Kapitel „Auswertung, Kontrolle und Beurteilung von Meßergebnissen“ dem Kliniker wertvolle Hilfe für die praktische Arbeit gegeben. Stabilitätseigenschaften von Substraten, Enzymen und Gewebsextrakten werden sorgfältig und mit vielen Literaturzitaten versehen geschildert.

Der enzymatisch arbeitende Biochemiker wird dankbar vermerken, daß im Abschnitt „Biochemische Reagentien“ nicht nur mehr als 100 der bekanntesten Enzyme in geraffter Form mit ihren Eigenschaften beschrieben, sondern auch die Testansätze zu ihrer Aktivitätsbestimmung aufgenommen wurden. Es wäre in diesem Zusammenhang wünschenswert, in Zukunft auch diesen Teil nach den Regeln der IUPAC-Nomenklatur zu ordnen, wie es im Abschnitt „Messung von Enzymaktivitäten“ bereits geschehen ist. Hier wird der beginnenden und ständig zunehmenden Mechanisierung und Automatisierung der enzymatischen Analyse im klinischen Laboratorium Rechnung getragen. Am Beispiel der Bestimmung von GOT, GPT und LDH findet man detaillierte Angaben für die automatisierte Analyse, bei anderen Enzymen werden weitgehend mechanisierte Analysen beschrieben. Neben den herkömmlichen

[1] Vgl. *Angew. Chem.* 75, 110 (1963).