

Auch die Racemisierung der Ester (+)- und (-)- $C_5H_5Mn(NO)(COOCH_3)P(C_6H_5)_3$ dürfte Mechanismus (2) folgen, wenngleich sich die chiralen Zwischenstufen in diesem Fall wegen der wesentlich größeren Konkurrenzkonstanten nicht nachweisen lassen. Die Bildung einer chiralen Zwischenstufe bei der Dissoziation von (+)-(1) erscheint aufschlußreich im Hinblick auf die Problematik der Stereochemie, Umlagerung und Folgereaktionen photochemisch erzeugter Carbonylmetallfragmente^[4].

Eingegangen am 2. Mai 1974 [Z 97]

CAS-Registry-Nummern:

(+)-(1): 53402-92-9 / (+)-(4): 53352-73-1.

- [1] 28. Mitteilung über optisch aktive Übergangsmetall-Komplexe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. 27. Mitteilung: H. Brunner u. H. Rambold, Z. Naturforsch. 29b, 367 (1974).
 [2] H. Brunner u. H.-D. Schindler, Chem. Ber. 104, 2467 (1971).
 [3] H. Brunner u. H.-D. Schindler, Z. Naturforsch. 26b, 1220 (1971).
 [4] M. Wrighton, Chem. Rev. 74, 401 (1974).
 [5] K. Nicholas, S. Raghu u. M. Rosenblum, J. Organometal. Chem. 78, 133 (1974).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die ESR-Spektren zweikerniger Übergangsmetallkomplexe sind Gegenstand einer Übersicht von T. D. Smith und J. R. Pilbrow. Die Theorie der magnetischen Wechselwirkung zwischen Paaren gleicher und verschiedener Ionen mit dem Spin 1/2 wird ausführlich behandelt. Es folgt eine Zusammenstellung interpretierter ESR-Spektren zweikerniger Komplexe mit Cu^{2+} , VO^{2+} und Ti^{3+} als Zentralionen, wobei auch Denaturierungsprodukte in der Natur vorkommender Cu^{2+} -Verbindungen berücksichtigt werden. [The Determination of Structural Properties of Dimeric Transition Metal Ion Complexes from EPR Spectra. Coord. Chem. Rev. 13, 173-278 (1974); 186 Zitate]

[Rd 741 -H]

Die Biosynthese von Kollagen behandeln E. J. Miller und V. J. Matukas. Man kennt fünf genetisch verschiedene α -Ketten von Kollagen, die zu vier Typen von Trimeren aggregieren. Die Verteilung der Aggregat-Typen ist zum Teil organspezifisch. Die Messenger-RNA für die Synthese der α -Ketten stammt von einem Cistron, die Hydroxylierung von Prolyl- und Lysylresten erfolgt gleichzeitig mit oder unmittelbar nach der Translation. Noch während die Ketten an den Polysomen wachsen, aggregieren sie und bilden Helices, die Glykosylierung zu Prokollagen findet dagegen erst später statt. Prokolla-

gen wird schließlich durch Proteolyse in Kollagen übergeführt. Die Befunde werden in Zusammenhang mit den Vorstellungen über Zellmorphologie, Lokalisation, Transport und Sekretion von Kollagen diskutiert. [Biosynthesis of Collagen. Fed. Proc. 33, 1197-1204 (1974); 97 Zitate]

[Rd 735 -R]

Über die Charakterisierung von Kettenmolekülen durch ihre Dipolmomente berichtet J. E. Mark. Die theoretische Analyse der gemessenen Dipolmomente von beliebig geknäuelten Kettenmolekülen kann Informationen über die Konformationsenergien und die räumlichen Anordnungen solcher Verbindungen ergeben. Beispiele sind „stereochemische Copolymere“, z. B. Polyvinylchlorid und Poly(p-chlorstyrol) sowie „chemische Copolymere“, z. B. Poly(p-chlorstyrol-p-methylstyrol)-Copolymere. [The Use of Dipole Moments to Characterize Configurations of Chain Molecules. Accounts Chem. Res. 7, 218-225 (1974); 63 Zitate]

[Rd 730 -L]

Neuere Ergebnisse bei der Suche nach Spurenelementen in der Nahrung erörtert K. Schwarz. Solche Untersuchungen erfordern sehr effektive Systeme zur Isolierung der Versuchstiere und ihre Ernährung mit hochgereinigten Substanzen. Die schweren Schäden, die bei Selenmangel auftreten, kennt man schon länger. Inzwischen weiß man auch, daß dieses Element im höheren Organismus in Glutathion-Peroxidase und in einem speziellen Cytochrom vorkommt. In geringsten Spuren benötigt der Organismus Zinn und Vanadium; die genaue biochemische Funktion beider Elemente ist noch unbekannt. Dasselbe gilt für Fluor, das über die Antikaries-Wirkung hinaus noch andere, allgemeinere Wirkungen zu haben scheint. Silicium, eines

der häufigsten Elemente der Erdkruste, wird für die Ausbildung von Knochen und Bindegewebe benötigt. In einer Übersicht wird gezeigt, welche weiteren Elemente als essentielle Spurenelemente in Frage kommen könnten. [Recent Dietary Trace Element Research. Exemplified by Tin, Fluorine, and Silicon. Fed. Proc. 33, 1748–1757 (1974); 53 Zitate] [Rd 742 -R]

Über Silicium als Spurenelement in Organismen berichtet E. M. Carlisle. Fehlt dieses Element, zeigen höhere Tiere allgemeine Wachstumsstörungen. Bei der Calcification junger Knochen steht Calcium in Wechselwirkung mit Silicium; außerdem findet es sich im Gelenkknorpel und im Bindegewebe. Dabei dient es wahrscheinlich als Quervernetzer der Protein-Mucopolysaccharid-Komplexe. Auch an der Biosynthese von Mucopolysacchariden soll es beteiligt sein. Bei alten Individuen sind viele Gewebe siliciumärmer als bei jüngeren. [Silicon as an Essential Element. Fed. Proc. 33, 1758–1766 (1964); 66 Zitate] [Rd 743 -R]

Dem Spurenelement Vanadium in der Nahrung ist ein Aufsatz von L. L. Hopkins und H. E. Mohr gewidmet. Vanadiumfrei ernährte Tiere bleiben im Körper- und Federwachstum zurück, Zahn- und Knochenwachstum sowie Reproduktion und Überlebensanteil der Jungtiere sind beeinträchtigt. Außerdem sind Erythrocytenbildung und Eisenstoffwechsel betroffen. Die Ermittlung des Bedarfs läßt vermuten, daß normale Nahrung nicht mehr als unbedingt notwendig, wahrscheinlich aber zu wenig von dem Spurenelement enthält. [Vanadium as an Essential Nutrient. Fed. Proc. 33, 1773–1775 (1974); 14 Zitate] [Rd 745 -R]

Die Azid-Methode zur Herstellung von Peptidbindungen, von Curtius eingeführt, ist auch heute noch eines der wichtigsten Kupplungsverfahren, da die Ausgangsverbindungen leicht zugänglich sind, nur geringe Racemisierung eintritt und lange Peptidbruchstücke mit minimalem Schutz von Aminosäureseitenketten synthetisiert werden können. In einer Übersicht besprechen Y. S. Klausner und M. Bodansky zunächst die Hydrazid- und Azidbildung und diskutieren die hierbei und bei den Kupplungsprozessen auftretenden Nebenreaktionen (z. B. Curtius-Umlagerung Azid → Isocyanat). Für Modifizierungen der Azid-Methode, die besonders die Amidbildung bei der Azidherstellung zurückdrängen sollen, werden präparative Beispiele gegeben (Honzi-Rudinger- und Medzihradszky-Methode). Die Bildung kleiner Mengen von Dispiroisomeren ist bei der Azid-Kupplung nicht völlig ausgeschlossen, jedoch weit geringer als z. B. bei der Dicyclohexylcarbodiimid-Methode.

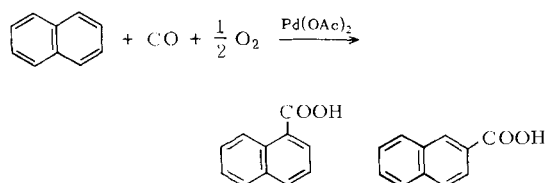
de. Ferner wird auf die Azid-Methode bei der Festphasen-Peptidsynthese, der Cyclisierung von Peptiden und der Polymerisation von Peptidaziden eingegangen. Die Verwendung von Acylcarbodiimiden für die Peptidsynthese wird kurz gestreift. [The Azide Method in Peptide Synthesis: Its Scope and Limitations. Synthesis 1974, 549–559; 153 Zitate]

[Rd 738 -M]

Patente

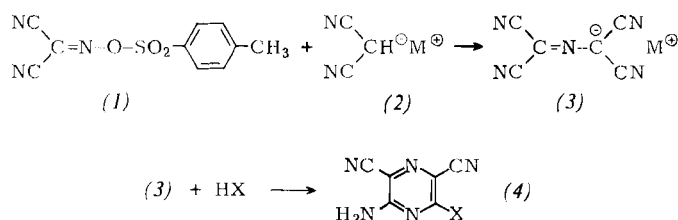
Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Aromatische Carbonsäuren, z. B. die Naphthalincarbonsäuren (1) und (2), können aus aromatischen Kohlenwasserstoffen, Kohlenmonoxid und Sauerstoff in Gegenwart von Palladium-



acetat als Katalysator hergestellt werden. Die Reaktion erfolgt bei Temperaturen um 100 °C und Drucken um 10 bar in flüssiger Phase (Ac=COCH₃). [DOS 2340592; Teijin Ltd., Osaka (Japan)] [PR 222 -G]

3-Amino-5-halogen-2,6-pyrazindicarbonitrile (4) werden durch Behandeln der 1,1,3,3-Tetracyan-2-azapropenide (3) mit Halogenwasserstoffsäuren HX erhalten; die Salze (3) entstehen



durch Reaktion von (1) mit einem Salz des Malodinitrils (2) in einem inerten Lösungsmittel. [DOS 2248660; Farbwerke Hoechst, Frankfurt/M.]

[PR 215 -K]

NEUE BÜCHER

Spurenelemente in Wein und anderen Getränken. Von H. Eschnauer. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1974. 411 VIII, 220 S., 7 Abb., 129 Tab., geb. DM 78.—

In diesem Buch werden erstmals die Ergebnisse über Spurenelementgehalte in Wein und anderen Getränken systematisch und vollständig dargestellt. Im ersten Teil des Werkes werden allgemeine Probleme der Spurenanalyse – Trennungsvorgänge, Bestimmungsmethoden, Verlässlichkeit der Resultate – unter Einbeziehung der Entwicklung der Weinanalytik behandelt. Den modernen Analyseverfahren, die erst die Erfassung geringster Spurenelementgehalte ermöglichen, wird besondere Aufmerksamkeit gewidmet.

Die eigentliche Darstellung der Ergebnisse, nach Elementen geordnet, schließt sich an. Einleitend wird jeweils auf die

wichtigsten Eigenschaften des Elements eingegangen; es folgen Angaben über die Gehalte in alkoholischen Getränken, deren Ausgangsstoffen und Vorprodukten. Starke Beachtung dürfte hier die Unterscheidung zwischen primären und sekundären Gehalten finden. Ursächliche Zusammenhänge zwischen diesen Gehalten und u. a. Bodenverhältnissen, klimatischen Bedingungen, önologischen Verfahren werden angesprochen. Es schließt sich eine Übersicht der gebräuchlichsten und empfehlenswerten Analysemethoden an. Ergänzt wird jedes Kapitel durch ein weitgehendes Literaturverzeichnis.

Im letzten Abschnitt wird eine zusammenfassende Übersicht der Mineralstoff- und Spurenelementgehalte in alkoholischen Getränken sowie deutschen Mineralwässern gegeben. Ernährungswissenschaftliche, biologische, biochemische, gärungs- und pflanzenphysiologische Aspekte werden angesprochen.