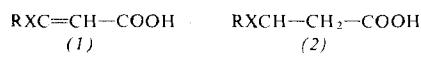


stoff^[1] oder Cofermentation^[2] mit Hilfe von *Clostridium kluyveri*. Wie wir jetzt fanden, werden α,β -ungesättigte β -Halogencarbonsäuren (1) durch *C. kluyveri* in Gegenwart von Crotonat oder Butyrat oder durch Wasserstoffgas in die halogenfreien gesättigten Carbonsäuren überführt (Tabelle 1).



R = H oder CH₃; X = F, Cl oder Br

Tabelle 1. Reduktive Dehydrohalogenierung von β -Halogencarbonsäuren des Typs (1) und (2) durch *Clostridium kluyveri* in Gegenwart von Wasserstoff als Reduktionsmittel.

Versuch	Halogencarbonsäure (1) oder (2)	Produkt	Ausb. [%]
1	E- β -Chloracrylsäure (1a)	Propionsäure	70
2	Z- β -Chloracrylsäure (1b)	Propionsäure	30
3	E- β -Bromacrylsäure (1c)	Propionsäure	100
4	Z- β -Chlorcrotonsäure (1d)	[a]	
5	Z- β -Fluorcrotonsäure (1e)	[a]	
6	β -Chlorpropionsäure (2a)	Propionsäure	90
7	D,L- β -Chlorbuttersäure (2b)	[a]	
8	E- β -Chloracrylsäure (1a) [b]	kein Umsatz	
9	β -Chlorpropionsäure (2a) [b]	β -Hydroxypropionsäure	100

[a] Quantitative Umsetzung zu Butter- und Essigsäure. Entspricht der Fermentation von Crotonsäure.

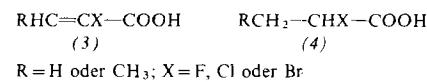
[b] Ohne Reduktionsmittel.

Tabelle 2. Hydrierung α,β -ungesättigter α -Halogencarbonsäuren (3) durch *Clostridium kluyveri* in Gegenwart von Wasserstoff zu α -Halogencarbonsäuren (4).

Halogencarbonsäure (3)	Ansatz [mmol]	Produkt (4)	Ausb. [%]	[a] β_3 [°] in Methanol	c [g/100 ml]	[α] β_3 [°] in Methanol [3]
α -Chloracrylsäure (3a)	2.0	(R)- α -Chlorpropionsäure (4a)	91	17.3 ± 1.4	0.51	- 13.9
α -Bromacrylsäure (3b)	1.5	(R)- α -Brompropionsäure (4b)	86	32.4 ± 3.6	0.49	- 27.6
Z- α -Fluorcrotonsäure (3c)	2.6	α -Fluorbuttersäure (4c)	98	1.2 ± 0.1	2.0	—
Z- α -Chlorcrotonsäure (3d)	0.5	(R)- α -Chlorbuttersäure (4d)	83	12.7 ± 1.4	0.42	- 9.7
Z- α -Bromcrotonsäure (3e)	1.0	(R)- α -Brombuttersäure (4e)	79	21.6 ± 0.9	1.1	- 31.7

Gesättigte β -Halogencarbonsäuren (2) führen zu den gleichen Produkten (Versuche 6 und 7). Bei der Inkubation ohne Reduktionsmittel setzt sich die ungesättigte Säure (1a) nicht um (Versuch 8), und die gesättigte Säure (2a) eliminiert HX und addiert Wasser (Versuch 9). Offensichtlich vermögen die Crotonasen in *C. kluyveri* anstelle von Wasser auch Halogenwasserstoff zu eliminieren. Insbesondere ist überraschend, daß

beide enantiomere Formen von β -Chlorbuttersäure umgesetzt werden. Solche Aktivitäten wurden unseres Wissens bisher nicht beschrieben.



R = H oder CH₃; X = F, Cl oder Br

Das Verhalten von ungesättigten α -Halogencarbonsäuren (3) ist in Tabelle 2 wiedergegeben. Mit Ausnahme der α -Fluorbuttersäure sind die absoluten Konfigurationen der erhaltenen Verbindungen bekannt. Danach liefert das Hydriertsystem von *C. kluyveri* die R-Konfiguration. Die Verbindungen zeigen zum Teil höhere Drehwerte als in der Literatur^[3] beschrieben. Eine Ausnahme ist α -Brombuttersäure.

Im allgemeinen wurden pro mmol Carbonsäure 2.0 g auf Crotonat gewachsesenes nasses *C. kluyveri*-Sediment in 10 ml 0.1 M Phosphatpuffer bei pH = 7.0 für 20–25 h bei 35°C unter Wasserstoff inkubiert.

Eingegangen am 11. November 1974 [Z 126]

[1] H. Simon, B. Rambeck, H. Hashimoto, H. Günther, G. Nohynek u. H. Neumann, Angew. Chem. 86, 675 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 608 (1974).

[2] H. Günther, H. Hashimoto, B. Rambeck u. H. Simon in H. Dellweg: 3. Symposium Technische Mikrobiologie Berlin, Verlag Versuchs- und Lehranstalt für Spiritusfabrikation und Fermentationstechnologie, Berlin 1973, S. 329.

[3] W. Gaffield u. W. G. Galotto, Tetrahedron 27, 915 (1971).

RUNDSCHEAUF

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

reihe liegt darin, daß wegen der größeren Spin-Bahn-Kopplung Übergänge zwischen angeregten Zuständen verschiedener Multiplizität leichter vorstatten gehen. [Photochemistry of Hexacoordinate Complexes of the Heavier Transition Metals. Coord. Chem. Rev. 14, 67–105 (1974); 109 Zitate]

[Rd 761 –H]

Die Chemie und biologische Funktion von membranaktiven Komplexbildnern erörtert Yu. A. Ovchinnikov. Diese Substanzklasse, deren Prototyp Valinomycin ist, bildet Komplexe mit Alkali- und Erdalkalimetall-Ionen, die wegen der lipophilen Bereiche der Moleküle transmembrane Ionenträger sind. Es wird über das Verhalten von Valinomycin und seinen Analogen sowie Enniatin, ebenfalls einemdepsipeptid, in Lipiddoppelschichten und natürlichen Membranen sowie über spektrale

Neue Ergebnisse der Photochemie von Komplexen der schweren Übergangsmetalle diskutieren P. C. Ford, J. D. Petersen und R. E. Hintze. Die meisten Arbeiten auf diesem Gebiet befassen sich mit Komplexen, die sich von Metall-Ionen der Elektronenkonfigurationen 4d⁶ und 5d⁶ ableiten. Es wurden Reaktionen koordinierter Liganden, Isomerisierungen, Redoxreaktionen und Substitutionen beobachtet. Die Besonderheit dieser Metalle gegenüber den Metallen der ersten Übergangs-

Untersuchungen zur Abhängigkeit der Komplexbildung vom Lösungsmittel berichtet. [Membrane Active Complexones. Chemistry and Biological Function. FEBS Lett. 44, 1–21 (1974); 36 Zitate]

[Rd 752 –R]

Über aktive Zentren auf Ribosomen von *Escherichia coli* berichten O. Pongs, K. H. Nierhaus, V. A. Erdmann und H. G. Wittmann. Über die Prozesse der Initiation der Proteinsynthese, der Elongation der Peptidkette und schließlich der Termination, die ihrerseits wieder in Einzelschritte unterteilt werden, sowie über die Proteinaktoren, die für die Reaktionen notwendig sind, konnten im Lauf der letzten Jahre zahlreiche neue experimentelle Ergebnisse gewonnen werden, die ein detailliertes Bild der regulatorischen Vorgänge an Ribosomen im Verlauf der Synthese erlauben. [Active Sites in *Escherichia coli* Ribosomes. FEBS Lett. 40, S28–S37 (1974); 142 Zitate]

[Rd 756 –R]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

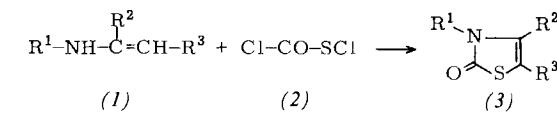
Ein Katalysator für die ringöffnende Polymerisation von Cyclopenten zu Polymeren mit hohem *trans*-Gehalt besteht aus Molybdpentachlorid (Halogenid eines Metalls der Gruppe VIB des Periodensystems), Triisobutylaluminium (Organoganoaluminiumverbindung) und als Aktivator aus einem

aromatischen Sulfonylchlorid wie Benzolsulfonylchlorid. [DOS 2331514, Shell Internationale Research Maatschappij B.V., Den Haag (Niederlande)]

[PR 234 –W]

2-Oxo-thiazol-5-carbonsäure-Derivate (3) erhält man durch Umsetzung von Enaminen (1) mit Chlorcarbonylsulfenylchlorid (2); die Verbindungen (3) zeigen fungitoxische Wirksamkeit. [DOS 2302844; Bayer AG, Leverkusen]

[PR 238 –K]

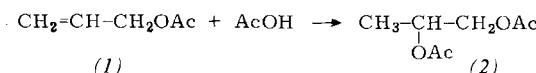


$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Alkyl, Aryl, Aralkyl}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Alkyl, Aryl}; \text{R}^3 = \text{Carbonitril, Carbonsäureamid}$

rid (2); die Verbindungen (3) zeigen fungitoxische Wirksamkeit. [DOS 2302844; Bayer AG, Leverkusen]

[PR 238 –K]

Propylenlodiacetat („Propylenlenglykoldiacetat“) (2) kann durch Umsetzung von Allylacetat (1) mit Essigsäure an Polyphosphorsäure-SiO₂-Kontakten hergestellt werden (100 bar,



200°C). Außer (1) läßt sich auch Allylpropionat einsetzen, anstelle von Essigsäure auch Propionsäure oder Buttersäure. [DOS 2219915; Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt]

[PR 244 –G]

NEUE BÜCHER

Reaktionsmechanismen der Organischen Chemie. Ein Seminarbuch. Von H. Höver. Verlag Chemie GmbH, Weinheim und John Wiley & Sons, New York 1973. 1. Aufl., XII, 565 S., 23 Abb., 28 Tab., brosch. DM 48.—

Die traditionellen Lehrbücher über Reaktionsmechanismen in der organischen Chemie beginnen meist mit einem methodischen Teil und behandeln anschließend die Reaktionstypen. Dabei kann der Leser am Ende jedes Abschnitts anhand der gestellten Aufgaben sein Wissen überprüfen und vertiefen. Diesen Aufbau stellt das vorliegende Buch auf den Kopf. Es beginnt auf den ersten Seiten mit den Problemstellungen und gibt auf den 500 Seiten des zweiten Teils neben der Lösung der speziellen Aufgaben eine sehr breite und umfassende Darstellung des Gebiets. Damit wird die Absicht des Autors verwirklicht, ein typisches Seminarbuch vorzulegen. Die 210 Probleme werden nach einem gleichbleibenden Schema gestellt: Während bei den Ausgangsstoffen die Strukturformeln angegeben sind, werden die Zwischenstufen und Endprodukte als Summenformeln geschrieben und durch IR-, UV- und NMR-Daten weiter charakterisiert. Jede Reaktion wird umfassend untersucht, so daß häufig über zehn Summenformeln zu entschlüsseln sind. Besonderes Augenmerk wird darauf gelegt, daß der Mechanismus die Bildung aller Reaktionsprodukte erklärt.

Die meisten der zum Teil sehr speziellen Aufgaben sind auch für einen fortgeschrittenen Studenten kaum lösbar, so daß eine sinnvolle Nutzung dieses Buches in der gemeinsamen

Erarbeitung der gestellten Probleme im Rahmen eines Seminars liegt. Dabei lernt der Student alle wichtigen Reaktionstypen der organischen Chemie ausführlich kennen; die Schwerpunkte liegen auf aktuellen Gebieten der Forschung wie z. B. den Woodward-Hoffmann-Regeln. Zu kurz werden nur die Radikalchemie und die Photochemie abgehandelt. Auch fällt es auf, daß die Ergebnisse der reaktionskinetischen Messungen zu wenig in die Diskussion einbezogen werden.

Abgesehen davon scheint es mir, daß es dem Autor gelungen ist, ein ausführliches, modernes Buch über Reaktionsmechanismen vorzulegen, das sich besonders für die Seminararbeit mit fortgeschrittenen Studenten eignet.

Bernd Giese [NB 241]

Ionenkristalle, Gitterdefekte und Nichtstöchiometrische Verbindungen. Von N. N. Greenwood. Übersetzt von H.-G. von Schnering und B. Kolloch. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1973. 1. Aufl., VIII, 185 S., 60 Abb., 26 Tab., brosch. DM 28.—.

Es ist das erklärte Ziel dieses Bandes, „zum erstenmal einen systematischen und zusammenfassenden Bericht über die modernen Vorstellungen zu geben, welchen Einfluß Gitterdefekte auf die Eigenschaften ionogener Festkörper ausüben“. Dieser Anspruch ist sicherlich zu hoch gegriffen, da die erste Ausgabe von Krögers „The Chemistry of Imperfect Crystals“ bereits 1964 erschien, also vier Jahre vor der ersten Ausgabe des englischen Originals des vorliegenden Werkes. Das Buch stellt