

Abb. 1. Kristallstruktur von AR-(N-Benzylglycinato)bis(äthylendiamin)kobalt(III)-dichlorid (2) 2Cl.

konventionellen Patterson-Funktionen, Fourier-Methoden und Methoden der anomalen Dispersion ermittelt^[5]. Der untersuchte AR-Komplex (2) sollte beträchtlich stabiler als der epimere AS-Komplex (3) sein, da in (3) nichtbindende Wechselwirkungen zwischen der Benzylgruppe und einem Äthylendiamin-Liganden auftreten^[6]. Diese Wechselwirkung konserviert die Stereochemie ungeachtet der Austauschgeschwindigkeit des N-Protons. Anzeichen für andere Komplexe als (2) (oder sein Enantiomeres) zeigten sich weder bei der Darstellung noch bei der anschließenden Handhabung^[7].

Das ¹H-NMR-Spektrum des Bis(acetats) des Ions (2) in D₂O mit Na₃PO₄ zur Einstellung des pH-Wertes auf 10.5 enthält u. a. Signale der Glycinatomethylenprotonen bei δ=3.3 (1H, d, J=18 Hz) und 3.66 (1H, d, J=18 Hz). Aus Abb. 2 geht die zeitliche Änderung dieses Spektrums hervor. Das Glycinatomethylenproton bei tiefem Feld wird schneller als dasjenige bei hohem Feld (Pfeil) ausgetauscht ($k_{rel} \geq 4$), während die Benzylprotonen nicht angegriffen werden. Mehrfach variierte Bedingungen und Puffer verbesserten die Stereoselektivität des Austausches nicht.

Falls tatsächlich das Pro-S-Wasserstoffatom bevorzugt entfernt (s. o.) und das entstehende Carbanion vorzugsweise an derselben Seite reprotoniert wird, dann überwiegt beim neugebildeten koordinierten N-Benzyl-2-deuterioglycin das

(S)-Isomere. Wir werden versuchen, die Stereoselektivität durch Modifizierung der N-Benzylgruppe zu erhöhen, das 2-²H-Glycin aus dem Komplex zu isolieren und seine absolute

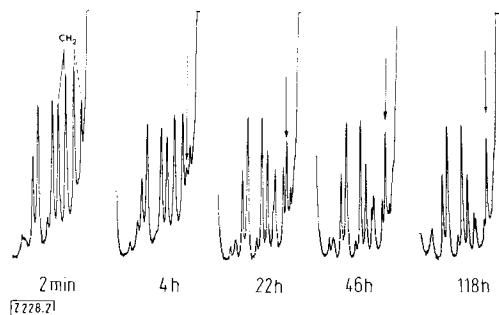


Abb. 2. Zeitliche Änderung des ¹H-NMR-Spektrums des Komplexes (2) 2AcO in D₂O (+ Na₃PO₄, pH=10.5). CH₂: Signale der Glycinatomethylenprotonen. Pfeile siehe Text.

Konfiguration durch Umsetzung mit D-Aminosäure-Oxidase zu bestimmen^[8].

Eingegangen am 20. März 1975 [Z 228]

CAS-Registry-Nummern:

trans-Bis(äthylendiamin)dibromokobalt(III)-bromid: 15005-14-8 / (+)_S-_R-(N-Benzylglycinato)bis(äthylendiamin)kobalt(III)-dibromid: 55590-64-2 / AR-(N-Benzylglycinato)bis(äthylendiamin)kobalt(III)-dichlorid: 55590-65-3 / AR-(N-Benzylglycinato)bis(äthylendiamin)kobalt(III)bis(methansulfonat): 55590-67-5.

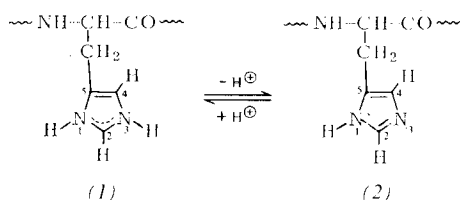
- [1] Übersicht siehe E. L. Eliel, Tetrahedron 30, 1503 (1974).
- [2] D. A. Buckingham, L. G. Marzilli u. A. M. Sargeson, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5133 (1967).
- [3] A. M. Sargeson, unveröffentlicht.
- [4] Alle Komplexe mit dem Kation (2) ergaben korrekte analytische Daten.
- [5] Raumgruppe P2₁2₁1; a = 12.508(5), b = 22.97(1), c = 6.544(3) Å; Z = 4; $d_{ber.} = 1.50 \text{ g cm}^{-3}$; R = 0.05.
- [6] Wie im analogen Bis(äthylendiamin)-N-methylglycinatokobalt(III)-Komplex; D. A. Buckingham, S. F. Mason, A. M. Sargeson u. K. R. Turnbull, Inorg. Chem. 5, 1649 (1966).
- [7] Beispielsweise ergab die Chromatographie des Komplexes (2) auf Sephadex SP25 nur eine Bande. J. McB. Harrowfield trennte auf diese Weise Analoga der hier besprochenen Diastereomeren (unveröffentlicht).
- [8] N-Benzylglycin ist durch Sublimation (180°C/0.01 Torr) aus dem Komplex (2) 2 Cl gewonnen worden. Im Prinzip sollte die Reduktion zu Kobalt(II)-Komplexen die Freisetzung von N-substituiertem Glycin unter sehr milden Bedingungen gestatten. Abspaltung des N-Substituenten in situ und anschließende Ionenaustauschchromatographie ergäben Glycin.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit der NMR-spektroskopischen Beobachtung von Histidinresten in Proteinen befaßt sich J. L. Markley. Histidin kann als



einzige Aminosäure im physiologischen pH-Bereich als Säure (1) oder als Base (2) vorliegen. Bei Proteinen mit Molekulargewichten <30000 lassen sich im ¹H-NMR-Spektrum i. a. 2-H und 4-H erkennen und zuordnen. Mit Wasser langsam austauschende N-gebundene Protonen des Imidazolringes sind ebenfalls getrennt zu erkennen. ¹³C-NMR-Untersuchungen sind angebracht, wenn z. B. 2-H kein auflösbares Signal ergibt. Die ¹H-NMR-Spektren gestatten es u. a., Titrationskurven aufzunehmen, die Beteiligung von Histidinresten an Konformationsgleichgewichten festzustellen und den Einfluß benachbarter geladener Gruppen zu erfassen. [Accounts Chem. Res. 8, 70–80 (1975); 112 Zitate]

[Rd 778 –L]

Die Funktion von Glutamat-Dehydrogenase in Rattenleber als Lieferant von Ammoniak für den Harnstoffzyklus stellen J. D. McGivan und J. B. Chappell in Frage. Die Geschwindigkei-

ten von Glutamatdesaminierung und Harnstoffproduktion sind nicht nur verschieden, sondern werden auch durch die gleichen Effektoren in unterschiedlicher Weise beeinflusst. Die Autoren schlagen ein Reaktionsschema vor, bei dem die beiden Stickstoffatome im Harnstoff letztlich aus Aspartat stammen, während sich die Rolle der Glutamat-Dehydrogenase auf die Bildung von Glutamat zur Speicherung von Stickstoff in Glutamin beschränkt. [On the Metabolic Function of Glutamate Dehydrogenase in Rat Liver. FEBS Lett. 52, 1-7 (1975); 22 Zitate]

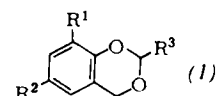
[Rd 785 -R]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Die Bekämpfung pflanzenschädigender Bakterien, vor allem der *Pseudomonas*- und *Xanthomonas*-Arten, läßt sich mit 6,8-disubstituierten 4H-1,3-Benzodioxan-Derivaten (1) durchfüh-

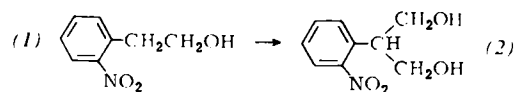
ren. In (1) bedeuten R¹ und R² Chlor oder Brom; R³ bedeutet Wasserstoff, Alkyl (C₁-C₆), Alkenyl (C₂-C₆) oder Styryl. [DOS



2434462; Ciba-Geigy AG, Basel (Schweiz)]

[PR 271 -S]

2-(o-Nitrophenyl)-1,3-propandiol (2) erhält man in guter Ausbeute, wenn man 2-(o-Nitrophenyl)äthanol (1) bei 20-40°C



in Gegenwart von Dialkylsulfoxiden oder *N,N*-dialkylsubstituierten Amiden und einer kleinen Menge einer starken Base mit 1.2-1.5 mol Formaldehyd umgesetzt. [DOS 2327961; Rütgerswerke AG, Frankfurt]

[PR 273 -D]

NEUE BÜCHER

Low Energy Electrons and Surface Chemistry. Monographs in Modern Chemistry 4. Von G. Ertl und J. Küppers. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1974. 1. Aufl., X, 251 S., 152 Abb., 3 Tab., geb. DM 98.00.

Absicht der Autoren war es, mit dieser Monographie den Nicht-Experten eine leichtverständliche Einführung in die wichtigsten Methoden der Chemie und Physik der Festkörperoberflächen zu bieten. Im Rahmen der Beschränkungen, die sich die Autoren auferlegt haben, erscheint diese Aufgabe in hervorragender Weise gelöst. Auch für „Experten“ dürfte das Buch wertvoll sein, besonders wegen der jedem Kapitel angefügten, ausführlichen Literaturangaben. Die erwähnten Beschränkungen bedeuten: Bevorzugung praktischer Anwendung unter Verzicht auf eingehende Darstellung der theoretischen Grundlagen; Weglassung solcher (ebenfalls wichtiger) Untersuchungsmethoden, bei denen langsame Elektronen nicht beteiligt sind (z. B. SIMS, Ionenrückstreuung, RHEED). Letzteres ist ein Nachteil.

Schwerpunkt des Buches ist das 60 Seiten umfassende 9. Kapitel (Low-Energy Electron Diffraction=LEED). Vorgechaltet sind Kapitel über die Methoden, die man meist als „supplementary techniques“ bezeichnet, wobei das 2. Kapitel über die wichtige Auger-Elektronen-Spektroskopie den größten Umfang einnimmt (33 Seiten). Kürzer werden die Sekundärelektronen-, Photoelektronen- und Röntgen-Anregungs-Spektroskopie (APS) und die Probleme der Austrittsarbeit beschrieben. Feldemission und Ionen-Neutralisations-Spektroskopie sowie Phononeneffekte an Oberflächen werden nur sehr kurz abgehandelt.

Besonders eindrucksvoll ist das leider etwas zu knapp geratene letzte (11.) Kapitel, in dem die Anwendung der vorher besprochenen Methoden auf Probleme der Adsorption behandelt wird. Es wird klargemacht, daß nur eine geeignete Kombination vieler verschiedener Techniken, nach Möglichkeit in derselben UHV-Apparatur, zur Zeit stichhaltige Aussagen über Adsorptionsvorgänge auf Kristalloberflächen ermöglicht. Man hat den Eindruck, daß einige der Einzelprobleme, die im 11. Kapitel angesprochen werden, von den Autoren eingehender in besonderen Kapiteln hätten behandelt werden sollen. Andererseits ist die knappe Darstellung für eine Einführung auch vorteilhaft, und der interessierte Leser kann sich mit

Hilfe des umfangreichen Literaturverzeichnis gründlichere Kenntnisse erwerben.

K. Molière [NB 259]

Natural Products Chemistry, Vol. 1. Herausgegeben von K. Nakanishi, T. Goto, S. Itô, S. Natori und S. Nozoe. Kodansha Ltd., Tokyo/Academic Press, Inc., New York-London 1974. 1. Aufl., 562 S., geb. \$ 32.50.

Die Naturstoffchemie hat in den letzten Jahren, wenn auch leider nicht bei uns, eine Renaissance erfahren. Der vorliegende erste der zwei geplanten Bände über Naturstoffchemie soll nach der Intention der bekannten japanischen Herausgeber eine Lücke füllen zwischen Lehrbüchern der organischen Chemie einerseits und speziellen Darstellungen über Teilgebiete der Naturstoffchemie andererseits. Nach einleitenden Kapiteln über die Klassifizierung von Naturstoffen und über physikalisch-chemische Daten folgen vier Kapitel über Mono- und Sesquiterpene; Diterpene; Sester-, Tri- und höhere Terpenoide sowie über Steroide. Das Hauptgewicht der Präsentation liegt auf einer Fülle übersichtlich angeordneter Formeln, die eine schnelle Orientierung erlauben. Der knappe Begleittext enthält neben Angaben über Herkunft und physiologische Wirkung Hinweise auf Strukturaufklärung, Synthesen, Reaktionen und Biosynthese. Bei letzterer sind allerdings die Arbeiten auf enzymatischer Ebene nur wenig erfaßt. Die physikalisch-chemischen Daten einschließlich Lage der wichtigsten Protonenresonanzsignale sind bei den jeweiligen Verbindungen aufgeführt.

Das Buch enthält eine enorme Fülle von Informationen, wobei vorwiegend die neuere Literatur bis 1973 berücksichtigt wurde. Nur im Steroidkapitel werden auch die klassischen Arbeiten zur Strukturermittlung dargestellt. Für den Naturstoffchemiker dürfte dieses Handbuch eine sehr wertvolle Informationsquelle sein. Es eignet sich aber auch für die Vorbereitung von Vorlesungen oder Vorträgen, da die Formelbilder so gestaltet sind, daß sie direkt als Diavorlage dienen können. Auch der auf anderen Gebieten tätige Chemiker kann aus den vielen dargestellten Synthesewegen sicher Anregungen gewinnen. Man darf auf den zweiten Band gespannt sein, kann aber jetzt schon dem Buch eine weitere Verbreitung wünschen.

Hans Grisebach [NB 272]