

(A) bis (C) in Abhängigkeit vom Substituenten Z unterschiedliches Gewicht bei der Beschreibung des Grundzustandes der Verbindungen (5) bis (7) zukommt. Aufgrund der IR-Spektren sollte eine Bindungsdelokalisierung, wie sie durch die mesomere Form (B) zum Ausdruck gebracht wird, für (7) von Bedeutung sein, nicht dagegen für (5) und (6).

Eingegangen am 11. August 1976,
 in geänderter Fassung am 6. September 1976 [Z 553]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 22315-46-4 / (2a): 110-86-1 / (2b): 108-89-4 / (3a): 60538-55-8 /
 (3b): 60538-56-9 / (4a): 60538-54-7 / (4b): 60538-57-0 /
 (5): 60533-54-0 / (6): 57652-47-8 / (7): 60533-55-1 / SeH₂: 7783-07-5

- [1] M. Dräger u. G. Gattow, Angew. Chem. 80, 954 (1968); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 7, 868 (1968).
- [2] G. R. Watkins u. R. Shutt, Inorg. Synth. 2, 183 (1946).
- [3] A. H. Schmidt, W. Ried, P. Pustoslemsek u. W. Schuckmann, Angew. Chem. 87, 879 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 823 (1975).
- [4] W. Ried, W. Kunkel u. G. Isenbruck, Chem. Ber. 102, 2688 (1969).

Bemerkungen zur Zuschrift „Eine neue Variante der Mannich-Reaktion“^[1]

Von Horst Böhme^[*]

Die α -Aminoalkylierung CH-acider Verbindungen mit den von uns vor zwei Jahrzehnten erstmals beschriebenen *N,N*-Dialkyl(methylen)ammoniumhalogeniden^[2] ist seit dieser Zeit eine häufig angewandte Methode. Bis 1967 erschienene Veröffentlichungen wurden in einem Übersichtsartikel zusammengefaßt^[3]. Von den vielen in der Folgezeit publizierten Umsetzungen dieser Art beziehen sich mehrere speziell auf Ketone^[4]; verwiesen wurde darin auch auf die Spezifität bei der Substitution unsymmetrischer Ketone.

[*] Prof. Dr. H. Böhme
 Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universität
 Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg

Eine im Druck befindliche Monographie^[5] wird künftig die Mühe sorgfältiger Literaturrecherchen auf diesem Gebiet erleichtern.

Eingegangen am 17. Mai 1976 [Z 554a]

- [1] G. Kinast u. L.-F. Tietze, Angew. Chem. 88, 261 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 239 (1976).
- [2] H. Böhme u. E. Mundlos, DBP 951269 (27. August 1954), Farbwerke Hoechst AG [Chem. Zentralbl. 1957, 10335]; H. Böhme, E. Mundlos u. O. E. Herboth, Chem. Ber. 90, 2002 (1957).
- [3] H. Groß u. E. Häft, Angew. Chem. 79, 358 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 335 (1967).
- [4] H. Groß, J. Gloede u. J. Freiberg, Justus Liebigs Ann. Chem. 702, 68 (1967); J. Gloede, J. Freiberg, W. Bürger, G. Ollmann u. H. Groß, Arch. Pharm. (Weinheim) 302, 354 (1969); H. Volz u. H.-H. Kiltz, Tetrahedron Lett. 1970, 1917; Justus Liebigs Ann. Chem. 752, 86 (1971); Y. Jasor, M.-J. Luche, M. Gaudry u. A. Marquet, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 253.
- [5] H. Böhme u. H. G. Viehe: Iminium Salts in Organic Chemistry. Wiley-Interscience, New York, im Druck.

Bemerkungen zur Stellungnahme^[1] zur Zuschrift „Eine neue Variante der Mannich-Reaktion“^[2]

Von Lutz-F. Tietze^[*]

Das *N,N*-Dimethyl(methylen)ammonium-chlorid ist für die α -Aminomethylierung von Aldehyden und Ketonen bisher nicht benutzt worden (vgl. in^[1] zitierte Literatur). Es hat gegenüber dem bereits verwendeten *N,N*-Dimethyl(methylen)ammonium-iodid, -perchlorat und -trifluoracetat^[3] folgende Vorteile: Das Reagens ist leicht und billig herzustellen^[4], die Reaktion ist einfach durchzuführen, verläuft schnell^[5] und führt zu kristallinen Produkten. Auch sterisch gehinderte Ketone reagieren mit guten Ausbeuten (vgl. ^[3b]). Darüber hinaus verläuft die Umsetzung – soweit untersucht – auch regioselektiv.

Eingegangen am 10. September 1976 [Z 554b]

[*] Priv.-Doz. Dr. L.-F. Tietze
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

- [1] H. Böhme, Angew. Chem. 88, 772 (1976).
- [2] G. Kinast u. L.-F. Tietze, Angew. Chem. 88, 261 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 239 (1976).
- [3] In der ursprünglichen Fassung des Manuskriptes der Arbeit [2] waren die bereits verwendeten Iminiumsalze im Text erwähnt und außerdem folgende Veröffentlichungen zitiert: [3a] H. Böhme, W. Lehners u. G. Keitzer, Chem. Ber. 91, 340 (1958); [3b] J. Schreiber, H. Maag, N. Hashimoto u. A. Eschenmoser, Angew. Chem. 83, 355 (1971); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 10, 330 (1971); [3c] H. Volz u. H. K. Kiltz, Tetrahedron Lett. 1970, 1917; [3d] A. Ahond, A. Cavé, C. Kan-Fun u. P. Potier, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 2707. Von der Redaktion wurde dieser Teil des Manuskriptes mit dem Hinweis gestrichen, daß eine ausführliche Beschreibung aus Platzgründen der späteren vollständigen Veröffentlichung vorbehalten bleiben müsse.
- [4] Methode von H. Böhme, H. Böhme u. K. Hartke, Chem. Ber. 93, 1305 (1960).
- [5] Die Reaktion wird durch das von der Herstellung her am Iminiumsalz haftende Acetylchlorid katalysiert.

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und
 Übersichtsartikel

Der Genetik und der biologischen Evolution war die 4. FASEB (Federation of American Societies for Experimental Biology)-Konferenz gewidmet. Themen der Konferenz waren Selektion und genetische Drift bei der molekularen Evolution, Funktion und evolutionäre Veränderungen bei Proteinen, Herkunft neuer Proteine, Evolution von Multigen-Systemen, Evolution

des Membrantransports und Selektion von somatischen Zellen. Zu jedem Thema wurden von mehreren namhaften Autoren Artikel beigesteuert. [Genetics and Molecular Evolution. Fed. Proc. 35, 2077–2204 (1976); 28 Einzelbeiträge]

[Rd 889 –R]

Über Schwefelverbindungen bei der Ernährung von Vögeln berichtet D. H. Baker. Geflügelfutter enthält im allgemeinen als limitierende schwefelhaltige Aminosäure Cystein. Aus wirtschaftlichen Gründen wird meist DL-Methionin oder sein Hydroxy-Analogon benutzt, um dem Cysteinmangel zu begegnen. Methionin kann im Stoffwechsel in Cystein übergehen, aber nicht umgekehrt, wahrscheinlich weil die Cystathioninsynthetase-Reaktion irreversibel ist. Hohe Dosen Methionin wirken jedoch toxisch, indem sekundär der Threonin-Pool entleert wird. Anorganisches Sulfat kann einen Teil des Schwefelbedarfs decken, doch wird dadurch nur der Cystein-, nicht aber der Methioninbedarf gesenkt. Jüngere Vögel brauchen Cholin. Methionin kann diesen Bedarf nicht ersetzen. Bei älteren Vögeln besteht eine ausreichende Cholin-Eigensynthese. [Nutritional and Metabolic Interrelationships among Sulfur Compounds in Avian Nutrition. Fed. Proc. 35, 1917–1922 (1976); 65 Zitate]

[Rd 894 –R]

Die Eigenassoziation von Tubulin betrachten S. N. Timasheff, R. P. Frigon und J. C. Lee aus physikalisch-chemischer Sicht. Die Grundlage zur quantitativen Behandlung solcher Vorgänge liefert die Theorie von Gilbert^[1]. Tubulinmonomere assoziieren zunächst mit gleicher Konstante, erst das letzte (vermutlich 26.) Monomer wird mit höherer Konstante angelagert, da sich damit eine ringsförmige Struktur schließen kann. Die Polymerenbildung wird durch höhere Temperatur und Mg-Ionen begünstigt, durch hohen Druck dagegen zurückgedrängt. Tubulin konnte in glycerinhaltigem Puffer sogar zu vollständigen Mikrotubuli rekonstituiert werden, ohne daß hochmolekulare Keimbildungszentren notwendig sind. [A Solution Physical-Chemical Examination of the Self-Association of Tubulin. Fed. Proc. 35, 1886–1891 (1976); 33 Zitate]

[Rd 890 –R]

[1] G. A. Gilbert, Discuss. Faraday Soc. 20, 68 (1955).

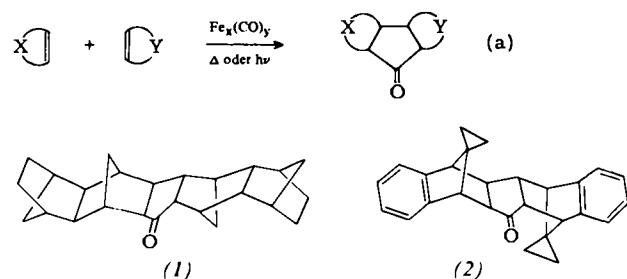
NEUE BÜCHER

Industrielle Organische Chemie. Von K. Weissermel und H.-J. Arpe. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1976. 1. Aufl., XII, 378 S., 32 Abb., 20 Ausklapptaf., geb. Ln. DM 68.—. Mit diesem modernen Buch (dem man es anmerkt, daß seine Autoren die heutige Organische Industrie und deren Zusammenhänge umfassend und zugleich im Detail aus Erfahrung kennen) wird dem Leser ein hochaktueller Wissensstand über die wesentlichen Vor- und Zwischenprodukte der heutigen industriellen organischen Chemie vermittelt. Beginnend mit den Problemen und Perspektiven der Energie- und Rohstoffversorgung (15 Seiten), besonders auch als Folge der Ölkrise, werden anschließend die Basisprodukte der industriellen Synthese (35), anschließend Olefine (20), Acetylen (10), 1,3-Diolefine (18), Synthesen mit Kohlenoxid (17), Oxidationsprodukte des Ethylen (41), Alkohole (17), Vinyl-Halogen- und Vinyl-Sauerstoff-Verbindungen (18), Komponenten für Polyamide (24), Umsetzungsprodukte des Propens (33), Gewinnung und Umwandlung von Aromaten (20), Umsetzungsprodukte des Benzols (38) und die Oxidationsprodukte des Xylols und Naphthalins (17) detailliert nach Herstellung, Verwendung und Bedeutung abgehandelt. Ein Anhang (30) mit Verfahrens-

Protein-Protein-Wechselwirkungen bei der Lactose-Synthase bilden das Thema eines Aufsatzes von K. Brew und J. T. Powell. Lactose-Synthase ist bekanntlich aus einer Galaktosyl-Transferase und α -Lactalbumin zusammengesetzt. Das normale Substrat der Galaktosyl-Transferase sind N-Acetylglucosamin oder Glykoproteine, die diesen Zucker enthalten. α -Lactalbumin modifiziert die enzymatische Aktivität der Transferase, indem sie die Michaelis-Konstante des Galaktose-Rezeptors Glucose um drei Zehnerpotenzen senkt. Kinetische Untersuchungen sprechen für einen sequentiellen geordneten Mechanismus der Substratbindung bei der Katalyse. α -Lactalbumin ähnelt in mancher Hinsicht Lysozym und damit wahrscheinlich auch den Glykoprotein-Substraten der Transferase. Die Wechselwirkung zwischen α -Lactalbumin und der Transferase wird durch Substrate sowie Mn^{2+} -Ionen beeinflußt. [Substrate-Dependent Protein-Protein Interactions in the Regulation of Lactose Synthase. Fed. Proc. 35, 1892–1898 (1976); 26 Zitate]

[Rd 891 –R]

Die stereospezifische Bildung cyclischer Ketone aus gespannten Olefinen und Carbonyl-Verbindungen ist das Thema einer Übersicht von E. Weissberger und P. Laszlo. Nach der allgemeinen Reaktionsgleichung (a) lassen sich Cyclopentanon-Derivate wie (1) und (2) in brauchbaren Ausbeuten



darstellen (62 bzw. 42 %). Als Eisen(0)-Komponente sind $Fe(CO)_5$, $Fe_2(CO)_9$ und $Fe_3(CO)_{12}$ geeignet. [Stereospecific Cyclic Ketone Formation with Iron(0): Anatomy of an Interligand Reaction. Acc. Chem. Res. 9, 209–217 (1976); 60 Zitate]

[Rd 895 –L]

und Produktschemata, Definitionen für reaktionskennzeichnende Größen, Firmenbezeichnungen und Quellenhinweisen sowie ein Register (16) schließen das Werk ab.

Die „Industrielle Organische Chemie“ ist kein Lehrbuch der organisch-chemischen Technologie, sondern eher eine genaue informative Übersicht über einen wesentlichen Teil der organisch-chemischen Industrie von heute mit knappen historischen Rückblenden und Hinweisen auf morgen.

Das Buch spricht einen weit gefächerten Leserkreis an. Dem fortgeschrittenen Studenten bringt es industrielle Zusammenhänge nahe, und besonders dem jungen Chemiker, der eine Tätigkeit in der Industrie sucht oder der bereits seine ersten Gehversuche in der chemischen Industrie macht, ist es eine großartige Hilfe. Das Gesamtbild von der industriellen organischen „Großchemie“, das sich bisher einem jungen Chemiker erst während längerer Zeit aus vielen Details formt, kann er mit Hilfe dieses Buches in einigen wenigen Wochenenden gewinnen. Man sollte es jedem Chemiker bei der Einstellung in die Hand geben!

Dem erfahrenen Industriechemiker ist es eine wertvolle Orientierungshilfe, wenn sich ihm Fragen über technische