

–20°C im Lauf von drei Tagen teilweise zur Kristallisation. Die nach Einengen der Mutterlauge bei 10^{-3} Torr verbleibende ölige Fraktion zeigt das gleiche IR- und ^1H -NMR-Spektrum wie die kristalline Fraktion.

Eingegangen am 3. Juni 1977 [Z 757]

CAS-Registry-Nummern:

(4a): 2304-94-1 / (4b): 63216-38-6 / (4c): 63216-39-7 / (4d): 3303-84-2 / (4e): 63216-40-0 / (5a): 5105-78-2 / (5b): 63216-41-1 / (5c): 63216-42-2 / (5d): 57294-38-9 / (5e): 63216-43-3 / (6b): 63216-44-4 / (6c): 63216-45-5 / (7a): 63216-46-6 / (7b): 63216-47-7 / (7c): 63216-48-8 / (7d): 63216-50-2 / (8b): 63216-51-3 / (8d): 63216-53-5 / (10): 63216-54-6 / (11): 63216-55-7 / Tributylstannylazid: 17846-68-3 /

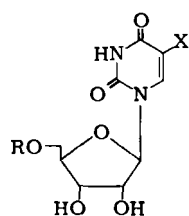
cis-4-Cyclohexen-1,2-dicarbonsäureanhydrid: 935-79-5 /
Bernsteinsäurethioanhydrid: 3194-60-3.

- [1] H. R. Kricheldorf, E. Leppert, *Synthesis* 1976, 329.
- [2] J. Luijten, M. Janssen, G. J. M. van der Kerk, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 81, 202 (1962).
- [3] H. R. Kricheldorf, E. Leppert, *Makromol. Chem.* 158, 223 (1972).
- [4] R. H. Sifferd, V. du Vigneaud, *J. Biol. Chem.* 108, 753 (1935).
- [5] P. H. Bentley, H. Gregory, A. H. Laird, J. S. Morley, *J. Chem. Soc.* 1964, 6130.
- [6] M. Hont, V. du Vigneaud, *J. Biol. Chem.* 127, 43 (1939).
- [7] E. Schnabel, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 702, 188 (1967).
- [8] W. L. F. Armarego, P. A. Reece, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 2313 (1974).

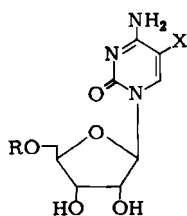
RUNDSCHAU

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

Mit Synthesen und Umwandlungen 5-substituierter Pyrimidin-nucleoside und -nucleotide befassen sich T. K. Bradshaw und D. W. Hutchinson. Dabei liegt das Hauptgewicht auf Derivaten von Uridin (1) und Cytidin (2). X in (1), R=H, kann z. B. Cl, Br, NO_2 oder CH_2OH sein, während mit (1), R= PO_3H oder $(\text{PO}_3\text{H})_2\text{H}$, auch 5-Hydroxyderivate zu erhalten sind.



(1), X = R = H

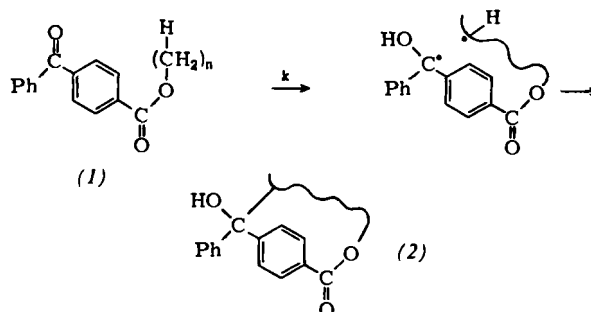


(2), X = R = H

Von (2), R=H, kennt man ebenfalls Halogenderivate; 5-Hydroxymethylverbindungen bilden sich nicht. Bei allen Synthesen hängt das Resultat stark vom Substitutionsmuster ab. Für die Substitution an C-5 und für Austauschreaktionen werden Mechanismen vorgeschlagen. Biochemisch interessant ist in diesem Zusammenhang die Wirkungsweise der Thymidylat-Synthetase. [5-Substituted Pyrimidine Nucleosides and Nucleotides. *Chem. Soc. Rev.* 6, 43–62 (1977); 110 Zitate] [Rd 956 –F]

Die Bestimmung der Konformation gelöster Kohlenwasserstoffketten mit photochemischen Sonden bespricht M. A. Winnik zusammenfassend. Das Konformationsgleichgewicht stellt sich bei solchen Ketten in etwa 10 ns ein. Die Phosphoreszenzlebensdauer von Benzophenonderivaten wie (1) beträgt etwa 10–100 μs . Chemische Reaktionen, die den angeregten Zustand quenchen, z. B. die Cyclisierung zu (2), verkürzen diese Zeit.

Die Konstante k wurde in CCl_4 , Essigsäure, Acetonitril und anderen Lösungsmitteln gemessen; ihr Wert nimmt monoton mit der Kettenlänge zu. Verbindungen mit $n < 9$ cyclisieren



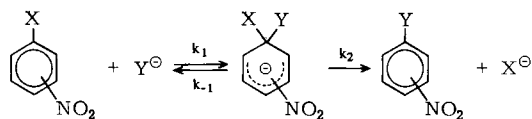
nicht. Den Berechnungen wurde ein Diamantgittermodell für die Kohlenwasserstoffkette zugrunde gelegt. [Photochemical Probes of Hydrocarbon Chain Conformation in Solution. *Acc. Chem. Res.* 10, 173–179 (1977); 35 Zitate]

[Rd 960 –L]

Über die Selektivität bei der Bindung von Übergangsmetallchelaten an Nucleinsäurebestandteile berichten L. G. Marzilli und T. J. Kistenmacher. Es ist z. B. bekannt, daß Ionen wie Cu^{2+} die DNA-Doppelhelix destabilisieren, weil sie durch ihre Bindung an die Basen die Basenpaarung aufheben; Ionen wie Mg^{2+} erhöhen dagegen die Stabilität der Doppelhelix, denn sie vermindern durch ihre Bindung an die Phosphatketten die Abstoßung zwischen den negativ geladenen Gruppen. Welche Faktoren bestimmen nun die Selektivität, d. h. wovon hängt es ab, welche Bindungszentren von einem gegebenen Metallchelat bevorzugt werden? Durch systematische Variation der Geometrie des Metalls (vor allem Cu(II) und Co(III)) sowie der Größe des Chelatliganden (z. B. Ethylendiamin, 2,4-Pentandionat, Glycylglycinat) und seiner Fähigkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken konnten einige Gesetzmäßigkeiten abgeleitet werden. Bemerkenswert sind die starken Wasserstoffbrücken zu exocyclischen Gruppen am Purin- und Pyrimidinring. Neben diesen bindenden Wechselwirkungen haben abstoßende Wechselwirkungen Einfluß auf die Stabilität der Komplexe. [Stereoselectivity in the Binding of Transition-Metal Chelate Complexes to Nucleic Acid Constituents: Bonding and Nonbonding Effects. *Acc. Chem. Res.* 10, 146–152 (1977); 29 Zitate]

[Rd 959 –L]

Mit der nucleophilen Substitution – speziell linearen Freie-Energie-Beziehungen zwischen Reaktivität und physikalischen Eigenschaften von Abgangsgruppen und Substraten – befassen sich *G. Bartoli* und *P. E. Todesco*. Bei einer nucleophilen Substitution ersetzt ein Nucleophil (Y^\ominus) eine Abgangsgruppe X ; ein Beispiel ist



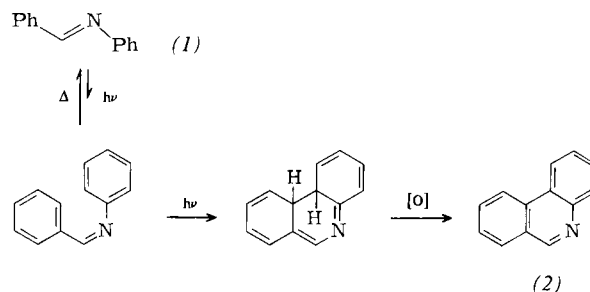
Eine Rangfolge für Y^\ominus und X , die unter allen Bedingungen gilt, gibt es nicht. Es müssen Wechselwirkungen zwischen Y^\ominus , X und dem Rest des Substrats berücksichtigt werden. Für Halogenarene und -heteroarene läßt sich zeigen, daß die Polarisierbarkeit des Halogens und des Nucleophils (z. B. $C_6H_5S^\ominus$ und CH_3O^\ominus) eine entscheidende Rolle spielt. [Nucleophilic Substitution. Linear Free Energy Relationships between Reactivity and Physical Properties of Leaving Groups and Substrates. *Acc. Chem. Res.* 10, 125–132 (1977); 48 Zitate] [Rd 958 –L]

Das Studium von Metallclustern kann nach *E. L. Muetterties* wertvolle Einsichten in Chemisorptionsprozesse und katalytische Vorgänge an Oberflächen bieten. Metallcluster sind diskrete Moleküle, in denen drei oder mehr Atome ein Dreieck oder ein Polyeder bilden; die Mitte bleibt fast immer frei, und die Peripherie ist meistens von Liganden besetzt. Die

Beispiele beginnen bei $Os_3(CO)_{12}$ und $Pd_3(CNR)_6$ und reichen über Spezies mit 4 bis 10 sowie 12 Metallatomen bis zum Ion $Pt_{15}(CO)_{30}^{2-}$. Man kann ein Clustermolekül als ein Metallstückchen mit chemisorbierten Spezies ansehen und aus der Chemie dieser Moleküle auf die Vorgänge bei der heterogenen Katalyse schließen. [Molecular Metal Clusters. *Science* 196, 839–848 (1977); 75 Zitate]

[Rd 961 –F]

Die Photochemie von Iminen ist das Thema einer Übersicht von *A. C. Pratt*. Es werden speziell Imine vom Typ $R^1R^2C=NR^3$ behandelt, in denen R^3 Alkyl, Aryl oder Acyl ist. Typische Reaktionen sind u. a. die geometrische Isomerisie-



rung, Photoreduktionen zu Aminen, Photocyclisierungen von *N*-Benzylidenanilinen wie (1) zu Phenanthridinderivaten (2) und die α -Spaltung von *N*-Acyliminen. [The Photochemistry of Imines. *Chem. Soc. Rev.* 6, 63–81 (1977); 59 Zitate]

[Rd 957 –F]

NEUE BÜCHER

Neutron Activation Tables. Von *G. Erdtmann*. Band 6 der Reihe Kernchemie in Einzeldarstellungen, herausgegeben von *K. H. Lieser*. Verlag Chemie, Weinheim–New York 1976. 1. Aufl., 146 S., 15 Abb., geb. DM 78.—.

In den „Neutron Activation Tables“ werden nach einer kurzen Einführung die in den Tabellen verwendeten Größen in sehr klarer Form definiert.

Die Tabellen sind in der übersichtlichen Reihenfolge der Massenzahlen angeordnet. Für alle stabilen Elemente sowie für eine große Zahl von künstlichen Elementen werden die Daten für Reaktionen a) mit langsamen Reaktor-neutronen (meist (n,γ) -Reaktionen mit thermischen und epithermischen Neutronen), b) mit schnellen Reaktor-neutronen und c) mit 14.5-MeV-Neutronen gegeben. Aufgeführt sind jeweils das Ausgangsnuklid und seine isotopische Häufigkeit, die Reaktionen, die Halbwertszeit des Produkts, die Wirkungsquerschnitte, die Aktivitäten für insgesamt sechs Bestrahlungszeiten sowie die stärksten Gammalinien und deren Intensitäten. Der Anhang informiert über die komplexen Zerfallsreihen einiger Radionuklide aus Neutronenreaktionen.

Neben der sehr übersichtlichen Anordnung der Tabellen ist besonders anzuerkennen, daß sich der Autor sehr bemüht hat, aus den neuesten Zusammenstellungen von Kerndaten die am besten gesicherten Werte zusammenzutragen und auszuwählen. So ist ein Buch für die tägliche Anwendung im Laboratorium entstanden, das sicher nicht nur für Nuklear-Physiker, -Chemiker oder -Mediziner von Bedeutung ist, sondern auch für Interessenten, die nur gelegentlich mit der Neu-

tronenaktivierung zu tun haben, ein wertvolles Nachschlagewerk darstellt. Aufmachung und Druck des Buches entsprechen seiner Qualität.

R. Henkelmann [NB 372]

An Introduction to the Chemistry of Heterocyclic Compounds.

Von *R. M. Acheson*. John Wiley & Sons Ltd., New York–London 1976. 3. Aufl., XVII, 501 S., geb. £ 17.75.

Das vorliegende Buch versucht, wie der Autor im Vorwort schreibt, auf ca. 500 Seiten einen knappen Abriß der wichtigsten Eigenschaften und chemischen Reaktionen heterocyclischer Systeme für den Studenten zu geben. Das Buch soll damit eine Brücke zwischen den aktuellen, aber für den Anfänger zu speziellen Originalveröffentlichungen und den organisch-chemischen Lehrbüchern schlagen, in denen nach Ansicht des Autors die Heterocyclen-Chemie häufig zu kurz kommt.

Nach einer kurzen Einführung in die Nomenklatur werden in zehn Hauptkapiteln die Heterocyclen, vorwiegend nach ihrer Ringgröße geordnet, behandelt. Bei allen bedeutenderen Vertretern der Substanzklassen finden sich ausführliche Informationen über die physikalischen und chemischen Eigenschaften, über Reaktivitäten, Mechanismen und synthetische Zugänge. Erfreulicherweise schließt fast jedes Unterkapitel mit interessanten Substanzbeispielen, meist aus der Naturstoffchemie. Jedes Kapitel enthält ein ausführliches Literaturverzeichnis; am Ende des Buches befindet sich ein umfangreiches Sach- und Substanzregister.