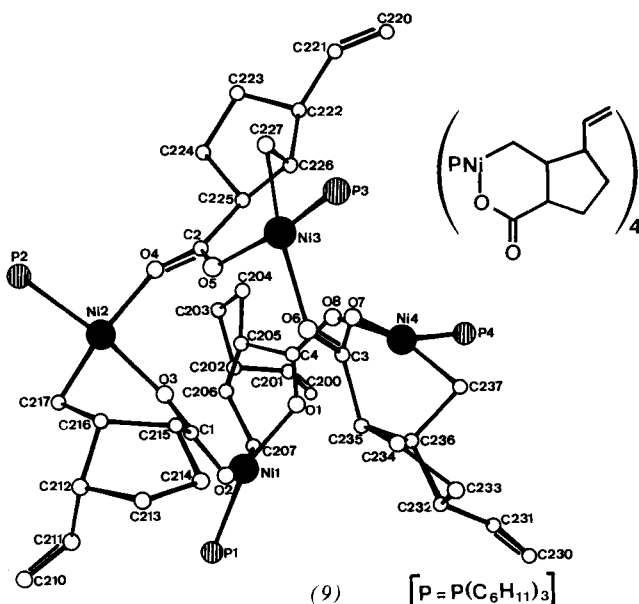
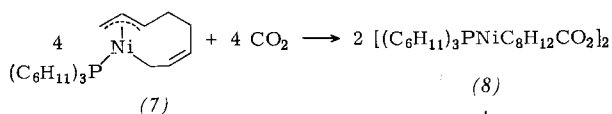


Butadien hergestellt werden. Seine Struktur wurde durch Röntgen-Strukturanalyse gesichert<sup>[7]</sup>.



Insgesamt lassen sich diese Ergebnisse am einfachsten durch CO<sub>2</sub>-Insertion in eine unter dem Einfluß des Phosphans gebildete Allyl-Nickel-σ-Bindung erklären. Ähnliche Reaktionen werden bei der Umsetzung von π-Allyl-Nickel-Komplexen mit Isocyanaten oder SO<sub>2</sub> beobachtet<sup>[8]</sup>.

#### Arbeitsvorschrift

Darstellung von (2) (R = C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>): Zu 2.10 g (12.4 mmol) (1)<sup>[9]</sup> in 10 ml Toluol gibt man bei -30°C 3.43 g (12.3 mmol) Tricyclohexylphosphan, leitet nach 2 bis 3 h CO<sub>2</sub> ein und

rührt das Reaktionsgemisch ca. 24 h. Der nach kurzer Zeit ausfallende gelbe Niederschlag wird bei -30°C isoliert, zweimal mit 10 ml Ether gewaschen und bei -10°C am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute 4.25 g (70%). - <sup>13</sup>C-NMR (-50°C, D<sub>8</sub>-Toluol): δ = 40.5 (CH<sub>2</sub>), 123.37 (CMe), 71.15 (d, J<sub>PC</sub> = 19 Hz, CH<sub>2</sub>) [η<sup>3</sup>-Allyl]; 23.08, 23.56 (CH<sub>3</sub>); 175.09 (C=O), 47.83 (CH<sub>2</sub>), 143.69 (C=), 112.19 (=CH<sub>2</sub>); 32.73, 29.83, 27.89, 26.76 (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>). IR (KBr): ν<sub>C=O</sub> 1610 cm<sup>-1</sup>.

Darstellung von (6): Aus der Lösung von 4.75 g (10 mmol) (5) in Ether oder Toluol fällt beim Einleiten von CO<sub>2</sub> (6) als gelber Festkörper aus. Ausbeute 3.63 g (70%). - IR (KBr): ν<sub>C=O</sub> 1615 cm<sup>-1</sup>.

Darstellung von (9): Eine auf 60°C erhaltene Aceton-Suspension von (8) wird bis zum vollständigen Lösen mit Toluol verdünnt. Beim Abkühlen scheidet sich (9) nahezu quantitativ in roten Kristallen ab. - IR (KBr): ν<sub>C=O</sub> 1540 cm<sup>-1</sup>.

Eingegangen am 28. November 1977 [Z 884]

- [1] Vgl. P. Sobota, *Wiad. Chem.* 31, 101 (1977); M. E. Vol'pin, I. S. Kolomnikov, *Organomet. React.* 5, 313 (1975).
- [2] a) Y. Sasaki, Y. Inoue, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 605; b) Y. Inoue, Y. Itoh, H. Hashimoto, *Chem. Lett.* 1977, 855.
- [3] P. W. Jolly, K. Jonas, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *J. Organomet. Chem.* 33, 109 (1971); M. Aresta, C. F. Nobile, V. A. Albano, E. Forni, M. Manassero, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 636; M. Aresta, C. F. Nobile, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 708; T. Herskovitz, G. W. Parshall, *US-Pat.* 3954821 (1976), E. I. du Pont.
- [4] B. Bogdanović, P. Heimbach, M. Kröner, G. Wilke, E. G. Hoffmann, J. Brandt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 727, 143 (1969). Die hier für (3) angegebene Struktur ist durch spektroskopische Befunde gesichert: P. W. Jolly, R. Mynott, R. Salz, G. Wilke, unveröffentlicht.
- [5] P. W. Jolly, G. Wilke: *The Organic Chemistry of Nickel*, Vol. I und II. Academic Press, New York 1974 und 1975.
- [6] Strukturdaten von (6): a = 10.483(1), b = 10.593(1), c = 15.225(1) Å; α = 87.508(7), β = 74.286(8), γ = 65.201(9)°; Z = 2; Raumgruppe P $\bar{1}$ ; R = 0.058. Bindungslängen: Ni-P 2.213(4), Ni-O 1.919(4), Ni-C1 1.996(6), Ni-C2 2.017(5), Ni-C3 2.094(5) Å. Die Nickelatome sind annähernd quadratisch-planar koordiniert.
- [7] Strukturdaten von (9): a = 16.410(2), b = 19.144(2), c = 19.250(2) Å; α = 83.817(7), β = 77.440(11), γ = 74.423(8)°; Z = 2; Raumgruppe P $\bar{1}$ ; R = 0.066. Gemittelte Bindungslängen: Ni-P 2.146(4), Ni-O = C 2.007(7), Ni-O 1.920(7), Ni-C 1.945(10) Å. Die vier C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>-NiP(C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>)<sub>3</sub>-Einheiten sind so angeordnet, daß ein (NiOCO)<sub>4</sub>-Ring gebildet wird. Jedes Ni-Atom ist annähernd quadratisch-planar koordiniert.
- [8] P. W. Jolly, S. Stobbe, Trinh Hu, G. Wilke, unveröffentlicht.
- [9] W. Keim, Dissertation, Technische Hochschule Aachen 1963.

## 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.

**Die Anwendungen der Trifluormethansulfonylgruppe in der organischen Synthese** fassen J. B. Hendrickson, D. D. Sternbach und K. W. Bair zusammen. CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> („Triflyl“) gehört zu den stärksten elektronenanziehenden Gruppen. Alle Eigenschaften (außer der Nucleophilie), die den Wert der Methansulfonylgruppe für die synthetische Chemie begründen, sind in CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub> verstärkt vorhanden. Als elektrophiles Reagens wird in erster

Linie das Anhydrid verwendet, das man aus der Säure mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> erhält. Die wichtigste nucleophile Form das das Anion CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub><sup>-</sup>; es entsteht bei der Reduktion des Säurechlorids mit Iodid. Beide Reagentien sind beständig. Die CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>-Gruppe wird im allgemeinen als eine Art Schutzgruppe angewendet. Sie ist unter vielen Bedingungen stabil, läßt sich jedoch sauber abspalten: [Triflyl Activation in Organic Synthesis. *Acc. Chem. Res.* 10, 306-312 (1977); 44 Zitate]

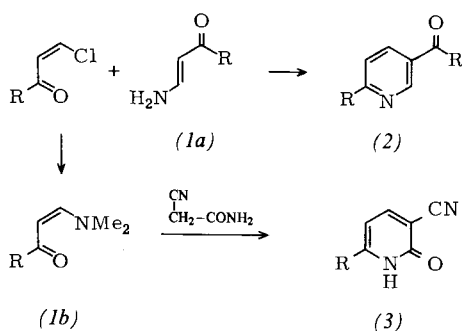
[Rd 989]

**Über das menschliche Choriongonadotropin, seinen Rezeptor und die Wirkungsweise** berichtet O. P. Bahl. Das Choriongonadotropin besteht aus zwei nicht kovalent verknüpften Untereinheiten, die nur als Komplex wirksam sind. Das Protein enthält Kohlenhydrat-Seitenketten. Diese lassen sich schrittweise entfernen; die so erhaltenen Produkte sind aber immer noch imstande, sich an den Rezeptor zu binden. Obwohl sie dadurch die vom nativen Choriongonadotropin bewirkte

Akkumulation von *cyclo*-AMP inhibieren, bewirken sie in der Zielzelle eine Steroidproduktion. Dieser Befund legt die Möglichkeit nahe, daß außer *cyclo*-AMP auch andere Überträger der Hormonwirkung existieren. Aus radioaktiv markierten Gelbkörper-Membranen konnte der Rezeptor für das Hormon isoliert werden. Damit besteht die Möglichkeit, die Wirkungsweise des Hormons auf molekularer Basis zu untersuchen. [Human Chorionic Gonadotropin, its Receptor and Mechanism of Action. Fed. Proc. 36, 2119–2127 (1977); 56 Zitate]

[Rd 990]

**Verbindungen mit der Gruppierung  $N-C=C-C=O$**  („Enaminone“) vom Typ (1) bespricht J. V. Greenhill zusammenfassend. Diese vinylogenen Amide oder vinylogenen Urethane werden vor allem für die Synthese von Heterocyclen, z. B. (2) und



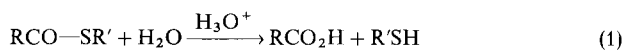
(3), herangezogen. Enaminone, die als geschützte Amine angesehen werden können, haben möglicherweise auch eine Zukunft als Vorstufen für Arzneimittel. [Enaminones. Chem. Soc. Rev. 6, 277–294 (1977); 61 Zitate]

[Rd 996]

**Über Struktur und Funktion der Ribosomen von *Escherichia coli*** berichtet H. G. Wittmann. Das Ribosom besteht aus der 30S-Untereinheit, zusammengesetzt aus 21 Proteinen und einer 16S-RNA, und der 50S-Untereinheit, die aus 34 Proteinen und 5S- sowie 23S-RNA besteht. Alle Komponenten sind isoliert und charakterisiert worden, von einigen kennt man auch bereits die Sequenzen. Zur Zeit wird der Gesamtaufbau der Untereinheiten untersucht. Die dazu verwendeten Methoden sind Quervernetzung benachbarter Komponenten, Fragmentierung von Untereinheiten, Lokalisation der Bindungsstellen für Protein auf der RNA, Neutronenstreuung, Fluoreszenz-Spektroskopie und Immun-Elektronenmikroskopie. Die besten Informationen liefert die letzte der genannten Methoden. Die Proteinbiosynthese an den Ribosomen besteht aus mehreren Schritten; die Beteiligung der einzelnen Komponenten der Ribosomen daran wird mit Hilfe der Affinitätsmarkierung und der Rekonstitution untersucht. [Structure and Function of *Escherichia coli* Ribosomes. Fed. Proc. 36, 2075–2080 (1977); 105 Zitate]

[Rd 992]

**Mit Reaktionen von Organoschwefel-Verbindungen**, die durch Metall-Ionen erleichtert werden, befaßt sich D. P. N. Satchell. Ein typisches Beispiel ist die Hydrolyse von Thioestern in wäßrigen Lösungsmitteln. Diese spontane Reaktion wird von  $H^+$  (schwach) katalysiert [Gl. (1)], von  $Hg^{2+}$  oder  $Ag^+$  jedoch stark erleichtert [Gl. (2)]. Besprochen werden Reaktionen von



Thiolen, Disulfiden, Thioethern, -acetalen, -estern, -säuren, -anhydriden und -amiden. In diesen Verbindungen ist der Schwefel zweiwertig und kann direkt mit dem Metall in Wechselwirkung treten. Außer Hg und Ag eignen sich u. a. Pb, Cd, Pt, Pd, Ni, Fe, Cu, Au und Tl in Form ihrer (meist zweiwertigen) Ionen für diese Umsetzungen. [Metall-ion-promoted Reactions of Organo-sulphur Compounds. Chem. Soc. Rev. 6, 345–371 (1977); 65 Zitate]

[Rd 997]

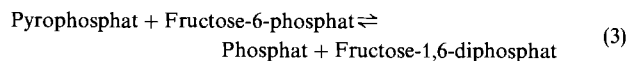
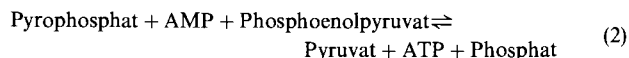
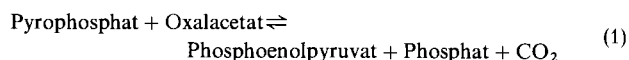
**Über kurzfristige Wirkungen von Hormonen auf den Kohlenhydrat- und Lipidstoffwechsel der Leber** berichtet D. A. Hems. Es gibt eine Reihe von Hormonen, meist Peptide, die den Katabolismus von Leberglykogen und -fett beeinflussen. Nicht alle von ihnen wirken über cyclische Nucleosidphosphate; wahrscheinlich spielt bei einigen der  $Ca^{2+}$ -Spiegel eine Rolle. Die Aufklärung der Wirkungsweise könnte dazu beitragen, die Reaktion der Zellmembran auf Regulationsprozesse und vielleicht auch endokrine Störungen besser zu verstehen. [Short-Term Hormonal Control of Hepatic Carbohydrate and Lipid Catabolism. FEBS Lett. 80, 237–245 (1977); 60 Zitate]

[Rd 995]

**Die strukturellen Grundlagen für die Verschiedenheit der Redoxpotentiale von Cytochromen** diskutieren G. R. Moore und R. J. P. Williams. Untersuchungen von Proteinstrukturen haben meist zum Ziel, die biologischen Eigenschaften von Proteinen auf molekularer Basis zu verstehen. Im Fall der Redoxpotentiale der Cytochrome sind die bestimmenden Faktoren vor allem die Ladungen der Axialliganden und ihre Donor- und Acceptorstärken für Elektronen. Änderungen im Spinzustand des zentralen Metall-Ions und sterische Faktoren kommen demgegenüber erst in zweiter Linie in Betracht. [Structural Basis for the Variation in Redox Potential of Cytochromes. FEBS Lett. 79, 229–232 (1977); 24 Zitate]

[Rd 993]

**Reaktionen, bei denen ATP als Energiequelle durch anorganisches Pyrophosphat ersetzt wird**, beschreibt H. G. Wood. In der Biochemie gilt derzeit das Dogma, daß Pyrophosphat ein Endprodukt des Stoffwechsels ist, das allenfalls dazu dienen kann, durch seine Hydrolyse vorangegangene Reaktionen irreversibel zu machen. Diese Ansicht ist durch neuere Erkenntnisse ins Wanken geraten. Obwohl die Hydrolyse-Energie von Pyrophosphat unter der von ATP liegt, reicht sie aus, um Synthesereaktionen zu ermöglichen. In den Organismen *Entamoeba histolytica* und *Propionibacterium shermanii* sind enzymatische Reaktionen entdeckt worden, in denen Pyrophosphat benutzt wird. Beispiele sind die Reaktionen (1) bis (3), die



durch eine Carboxytransphosphorylase, eine Pyruvat-Phosphat-Dikinase bzw. eine Pyrophosphat-Phosphofructokinase katalysiert werden. [Some Reactions in which Inorganic Pyrophosphate Replaces ATP and Serves as a Source of Energy. Fed. Proc. 36, 2197–2205 (1977); 52 Zitate]

[Rd 991]

**Mit der Biosynthese von Melittin**, dem Giftstoff der Honigbiene, befassen sich *G. Kreil*, *G. Suchanek* und *I. Kindäs-Mügge*. Nach Verfüttern radioaktiver Aminosäuren produzieren Bienen in ihren Giftdrüsen Promelittin, eine Vorstufe des eigentlichen Giftes, das am N-Terminus um 8 oder 9 Aminosäuren länger ist. Aus den Giftdrüsen junger Königinnen wurde die m-RNA für Melittin isoliert. Nach Injektion dieser RNA in Frosch-Oozyten wurde ein dem Promelittin sehr ähnliches

Polypeptid synthetisiert, die Translation in zellfreien Systemen aus Säugetieren oder Pflanzen dagegen führte zu Präpromelittin, das gegenüber dem Promelittin weitere Aminosäurereste am N- und am C-Terminus enthält. [Biosynthesis of a Secretory Peptide in Honey Bee Venom Glands: Intermediates Detected in vivo and in vitro. *Fed. Proc.* 36, 2081–2086 (1977); 45 Zitate]

[Rd 994]

## NEUE BÜCHER

**Grundlagen der enzymatischen Analyse.** Herausgegeben von *H. U. Bergmeyer* in Zusammenarbeit mit *K. Gawehn*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim–New York 1977. 1. Aufl., XII, 267 S., 99 Abb., 30 Tab., br. DM 44.—.

Eine Vielzahl neuer enzymatischer Analysenverfahren und die zunehmende Mechanisierung der modernen klinischen und biochemischen Laboratorien führten zum Entschluß, das in dem bewährten großen Werk von *Bergmeyer*<sup>[\*]</sup> enthaltene Kapitel „Grundlagen der enzymatischen Analyse“ separat zu veröffentlichen.

Es ist in folgende Hauptabschnitte gegliedert: 1. Einführung, 2. Theoretische Grundlagen, 3. Umgang mit biochemischen Reagentien und Probenmaterial, 4. Meßtechniken und Geräte und 5. Ermittlung und Beurteilung von Meßergebnissen.

Man findet in diesem Buch natürlich nicht die Methoden zur Bestimmung einzelner Enzyme. Hier muß auf das große Werk verwiesen werden. Die „Grundlagen“ setzen sich vielmehr mit den heute gebräuchlichen Meßverfahren und methodischen Details der biochemischen Analytik auseinander. Den Schluß bildet eine Übersicht über die Numerierung und Klassifizierung von Enzymen, die neuen SI-Einheiten und eine Tabelle mit Meßgrößen und ihren Einheiten. Somit empfiehlt sich das Buch nicht nur als Studienhilfe für den Hochschulunterricht, sondern auch als Anleitung für alle biochemisch und klinisch-chemisch arbeitenden Forschungsgruppen und Praktiker.

*Joachim Jentsch* [NB 395]

**Gaschromatographie** (taschentext 48). Von *G. Schomburg*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim–New York 1977. 1. Aufl., X, 188 S., 62 Abb., 7 Tab., br. DM 22.—.

Obwohl die Gaschromatographie eine Trennmethode ist, deren Bedeutung in Forschung und industrieller Anwendung ständig zunimmt, gibt es kaum eine neuere einführende Monographie, die den gegenwärtigen Stand der Entwicklung einigermaßen erfaßt. Das vorliegende Werk füllt zweifellos eine Marktlücke, indem es – für die Anfänger unter den Anwendern der Gaschromatographie geschrieben –, vor allem die praktischen Gesichtspunkte herausstellt und Hinweise zur Vermeidung typischer Fehler gibt. Die Kapitel über den apparativen Aufbau moderner GC-Geräte beschränken sich auf das Wesentliche, ohne daß dabei wichtige neuere Techniken unbehandelt bleiben. Nützlich ist die relativierende Beschreibung von technisch aufwendigem Zubehör aus der Sicht des erfahrenen Praktikers. Ganz besonders sorgfältig werden die Möglichkeiten der Systematisierung der qualitativen und quantitativen Analysenergebnisse in Hinsicht auf „Wiederholbarkeit, Vergleichbarkeit und Richtigkeit“ herausgearbeitet. Dieses Kapi-

tel wird im praktischen Teil des Buches durch einige fundamentale Übungen mit genauen experimentellen Angaben ergänzt. Die theoretischen Grundlagen der Gaschromatographie, die für den Praktiker wichtigen Größen und die Folgen ihrer Variation beim Betrieb eines GC-Systems sind klar und verständlich dargestellt. Nur dem Erfahrenen wird auffallen, daß *Schomburg* auf die Benutzung der bewährten „Trennzahl“ völlig verzichtet und den etwas kontroversen Begriff der Trennleistung auf die Begriffe „Trennstufenzahl“ und „Auflösung“ beschränkt.

Das Buch ist vorzüglich geeignet, als Einführung in die praktische Gaschromatographie über viele Anfangsschwierigkeiten hinwegzuhelfen. Ebenso dürfte es Hochschullehrern als Grundlage für Lehrveranstaltungen über Gaschromatographie sehr willkommen sein.

*W. A. König* [NB 396]

**The Analytical Chemistry of Synthetic Dyes.** Herausgegeben von *K. Venkataraman*. John Wiley & Sons, New York–London 1977. XXIV, 591 S., zahlr. Abb. und Tab., geb. £ 31.90.

Das vorliegende Buch, an dem 23 Autoren mitgewirkt haben, stellt in 20 Kapiteln die Methoden zur Analyse von Farbstoffen vor. In den ersten zehn Kapiteln werden die in der Farbstoffanalytik gebräuchlichen physikalisch-chemischen Methoden behandelt (Dünnschichtchromatographie, Papierchromatographie und Papierelektrophorese, Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie, Gaschromatographie, Farbmessung an Farbstofflösungen, IR-, NMR- und Massenspektrometrie sowie Röntgenbeugung). Hierfür werden jedoch Grundkenntnisse von Theorie und Praxis vorausgesetzt. Der Gesichtspunkt der methodischen Anwendung auf die Farbstoffanalyse ist vorrangig; deshalb entsprechen diese Beiträge auch den allgemeinen Erwartungen des Lesers. Etwas wenig Information bietet allerdings das Kapitel über Massenspektrometrie: Mit 13 Seiten wird ihm etwa ebensoviel Umfang gegeben wie der für die Farbstoffanalytik vergleichsweise unbedeutenden Gaschromatographie (11 S.).

Das Kapitel über chemische Abbaumethoden ist zu knapp abgefaßt. Hinzu kommt, daß die angegebenen Literaturstellen teilweise schwer zugänglich sind. Einige Verfahren, z. B. die Pyrolyse und die trockene Destillation mit Alkalimetallhydroxiden, sind zu kurz beschrieben, obwohl sie in schwierigen Fällen entscheidende Hinweise auf die Struktur eines Farbstoffs geben können.

Gut und ausführlich behandelt wird die Identifizierung von Farbstoffen und Pigmenten auf ihren Substraten. Ein Kapitel über quantitative Farbstoffanalysen befaßt sich hauptsächlich mit auf Textilfasern fixierten Farbstoffen. Außerdem werden spezielle Themen behandelt, wie die Analytik der Haarfärbemittel und der Farbstoffe für Lebensmittel, Arzneimittel und

[\*] Vgl. *Angew. Chem.* 87, 257 (1975).