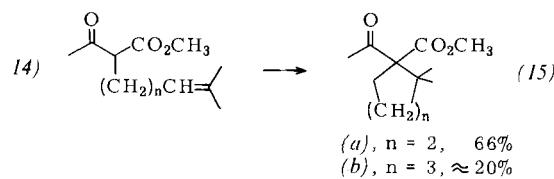
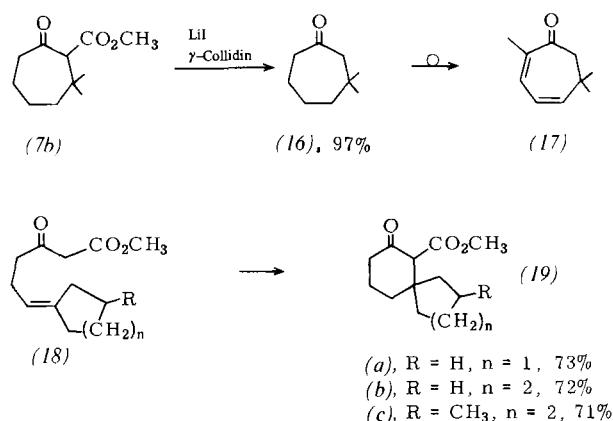


langsam. Nach 4 d sind nur etwa 20% des Produkts entstanden, wobei (14b) zum Teil unverändert bleibt. Vermutlich sind sowohl 6-*exo*- als auch 6-*endo*-trigonale Cyclisierungen favorisiert^[6]; vergleichende kinetische Daten fehlen aber in der Regel. Entweder gelten die Baldwin-Regeln nicht für kationische Systeme, oder andere (möglicherweise thermodynamische) Faktoren sind im Spiele.



Die Methode dürfte Anwendung in der Terpen- und Steroidchemie finden. So läßt sich z. B. (7b) glatt zum sonst schwer zugänglichen (16) decarboxylieren, einer Vorstufe von Eucarvon (17)^[7]. Bemerkenswert ist auch der Erfolg des Verfahrens bei der Herstellung von Spiroverbindungen vom Typ (19). Da die Edukte (18)^[8] leicht zugänglich sind, verdient diese neue Synthese präparatives Interesse.



Arbeitsvorschrift

(7a): Zu der auf 0 °C gekühlten Lösung von 2.58 g (14 mmol) Methyl-7-methyl-3-oxo-6-octenoat (6a) in 40 mL wasserfreiem CH₂Cl₂ tropft man unter Rühren 0.73 g (2.8 mmol) SnCl₄, läßt auf Raumtemperatur kommen und röhrt etwa 41 h. Das Reaktionsgemisch wird auf 50 mL Eiswasser gegossen, zweimal mit Wasser gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand mit einem Kugelrohr (80 °C/0.4 Torr) destilliert: 2.48 g (96%) Methyl-2,2-dimethyl-6-oxocyclohexan-carboxylat (7a); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (s, 3 H), 1.06 (s, 3 H), 1.33–2.33 (m, 6 H), 3.16 (s, 1 H), 3.66 (s, 3 H).

Eingegangen am 7. Mai 1980,
ergänzt am 9. Juni 1981 [Z 798]

CAS-Registry-Nummern:

(6a): 53067-23-5 / (6b): 78249-27-1 / (6c): 51297-46-2 / (7a): 71135-95-1 / (7b): 78249-28-2 / (7c): 54200-63-4 / (8): 78249-29-3 / (9): 78249-30-6 / (10): 6090-11-5 / (11): 78249-31-7 / (12): 59529-68-9 / (13): 78249-32-8 / (14a): 24115-69-3 / (14b): 78249-33-9 / (15a): 78249-34-0 / (15b): 78249-35-1 / (16): 23438-70-2 / (18a): 78249-36-2 / (18b): 78249-37-3 / (18c): 78249-38-4 / (19a): 78249-39-5 / (19b): 78249-40-8 / (19c): 78249-41-9.

[1] M. T. Reetz, W. F. Maier, I. Chatziosifidis, A. Giannis, H. Heimbach, U. Löwe, *Chem. Ber.* 113, 3741 (1980), zit. Lit.

[2] Für solche Prozesse sind nur vereinzelte Beispiele bekannt. Die Cyclisierung von (6a) ist bereits unabhängig von uns beschrieben worden: F. W. Sum, L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.* 101, 4401 (1979); vgl. auch andere Strategien: E. J. Corey, N. N. Girota, C. T. Mathew, *ibid.* 91, 1557 (1969); G. Ohloff, F. Näf, R. Decozart, W. Thommen, E. Sundt, *Helv. Chim. Acta* 56, 1414 (1973); J. C. Fairlie, G. L. Hodgson, T. Money, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1973, 2109.

[3] G. Anastassiou, Diplomarbeit, Universität Bonn 1980.

[4] S. N. Huckin, L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 1082 (1974).

[5] Das Verfahren ist mit der *tert*-Butylierung von Dicarbonylverbindungen unter Friedel-Crafts-Bedingungen verwandt: P. Boldt, H. Miltitzer, W. Thielecke, L. Schulz, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 718, 101 (1969).

[6] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 734.

[7] R. A. Barnes, W. J. Houlihan, *J. Org. Chem.* 26, 1609 (1961).

[8] (18a–c) wurde analog (1)–(2) gewonnen. Die erforderlichen Allylbromide lassen sich klassisch durch Addition von Vinylmagnesiumbromid an cyclische Ketone und anschließende Behandlung mit HBr herstellen.

NEUE BÜCHER

Comprehensive Biochemistry. Herausgegeben von M. Florkin †, A. Neuberger und L. L. M. van Deenen. Vol. 19, Part B1: Protein Metabolism. Elsevier Publishing Company, Amsterdam 1980. XX, 528 S., 64 Abb., geb. dfl. 168.00.

Dieser Band von „Comprehensive Biochemistry“^[*] beginnt mit einem entwaffnenden Bonmot: “The Editors were faced with alternate possibilities: one either tried to deal with the major topic in a comprehensive manner, but this would have meant almost unavoidably a degree of superficiality which was unacceptable...”. Sie haben deshalb entschieden, Fortschrittsberichte über etwas willkürlich gewählte, besonders aktuelle Gebiete des Proteinstoffwechsels zu geben.

V. M. Pain und M. J. Clemens verstehen, in ihrem Kapitel zusammenfassend über die gegenwärtige Kenntnis der vielen Komponenten zu informieren, die in der Proteinsynthesemaschinerie der Eukaryontenzelle mitwirken, die Mechanismen ihrer Wechselwirkungen zu beschreiben und die wichtigsten Aspekte der Regulation der Translation zu geben. Dies ist unter Einbeziehung von über einem halben

Tausend Literaturstellen bis ins Jahr 1979 und aufbauend auf einem entsprechenden Kapitel in Band 24 (1977) gut und verständlich gelungen. Wie lange sich diese Information auf einem so schnell fortschreitenden Gebiet frisch hält, ist eine Frage, die man sich immer wieder beim Benutzen dieses offenbar als Dauerinvestition gedachten Gesamtwerks stellt.

Dem Umsatz der Plasmaproteine und der Enzyme als Fließgleichgewicht von kontinuierlicher Synthese und kontinuierlichem Abbau in verschiedenen Geweben und im Gesamtorganismus sind die Abschnitte von P. J. Garlick und von D. J. Millward gewidmet. Der erste beschäftigt sich mehr mit der Regulation der Geschwindigkeit dieser Reaktionen *in vivo* und dem Beitrag, den sie für die Stickstoff-Gesamtbilanz eines Tieres liefert, der zweite mit den Abbauwegen in Muskel und Leber. Auch in diese von Fleiß und Koordinationsfähigkeit zeugenden Aufsätze sind über 500 Publikationen zu übersichtlichen und lesbaren Gesamtdarstellungen eingearbeitet.

Proteinstoffwechsel und Proteinstruktur sind eng miteinander verflochten. A. J. Bailey und D. J. Etherington meinen daher, daß die Kenntnisse der allgemeinen Strukturchemie und des Stoffwechsels von Kollagen und Elastin

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 90, 925 (1978).

einen solchen Stand erreicht haben, daß sie in diesem Band sehr ausführlich dargestellt werden sollten und haben davon offenbar die sympathisierenden Herausgeber überzeugt, die ihnen fast ein Drittel des Buchs für ihre tüchtige, aus über 800 Zitaten gespeiste Übersicht überließen, die sie trotzdem noch nicht als erschöpfend ansehen. Hauptgewicht ist auf die Bindegewebsbiosynthese während des Wachstums gelegt und auf die Mechanismen des Abbaus. Dadurch wird mehr als nur eine Grundlage für dieses für Medizin und Nahrungsindustrie gleichwertige Forschungsgebiet gegeben.

Ein proteolytisches Kaskadensystem besonderer Art ist das Komplementsystem, dem *K. B. M. Reid* eine recht anregende und ausreichend verständlich machende Zusammenfassung widmet. Dieser komplexe Abwehrmechanismus höherer Organismen hat viele molekulare Besonderheiten, so daß auch dieses Kapitel nur eine Momentaufnahme aus dem Jahr 1979 sein wird.

Durch die umfassenden Literaturübersichten und durch die vernünftige Darstellungsweise der meist aus dem Umkreis des einen Herausgebers stammenden Autoren ist das aktuelle Buch für den Benutzerkreis aus Chemie, Biochemie, Pharmakologie und Medizin tatsächlich eine nützliche Neuerscheinung. Der umfangreiche Band füllt die immer bewußt gebliebene vernachlässigte Dimension des Gesamtwerks, das dadurch vielleicht nicht immer in seinen Intentionen "more comprehensible", aber - trotz der Bedenken der Herausgeber - sicher „more comprehensive“ geworden ist.

L. Jaenicke [NB 540]

X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules.

Von *J. D. Dunitz*. Cornell University Press, Ithaca 1979. 528 S., geb. £ 33.00.

Die Monographie von *Dunitz* ist aus einer Lecture-Serie entstanden und deshalb in Sprache und Aussage sehr einfühlsam. Sie ist schon aus diesem Grunde lesenswert! Das gilt natürlich auch für den Inhalt, der in zwei großen Abschnitten organisiert ist, Kristallstrukturanalyse (I) und Molekülstrukturen (II), aufgelockert durch historische Anmerkungen zur Entwicklung der Röntgen-Strukturanalyse. In Teil I werden Beugung, Symmetrie, Methoden der Strukturbestimmung, Verfeinerungs-Verfahren und vor allem auch der Umgang mit den Ergebnissen behandelt. Das direkte Nebeneinander von Theorie und Beispiel anstelle einer chronologischen Abhandlung ist besonders gut gelungen. Die ausführlichen Beispiele machen so auch mathematisch weniger trainierten Lesern den Stoff begreifbar. Teil II ist keine Anhäufung von Ergebnissen, sondern bringt erstmals eine ausschließliche Hinwendung zu den für Chemiker entscheidenden Aspekten, die sich aus der Fülle der jetzt bereits bekannten Molekülstrukturen aufzeigen lassen. Die Ausführungen zu „Strukturanalyse und

Chemie“, „Elektronendichte in Molekülen“, „Topologische Einschränkungen in cyclischen Systemen“ und „Behandlung von Konformationen mit Symmetriegruppen“ erschließen ein faszinierendes Feld molekularen Geschehens, weit jenseits des durch Aufzeichnen von Molekülen und Anschreiben von Abständen Erreichbaren.

Wer wissen möchte, wie man Molekülstrukturen bestimmt und was man diesen neben ihrer Topologie noch abgewinnen kann, dem sei die Lektüre wärmstens empfohlen. Der Autor offenbart in seinem Buch ein ganz unbefangenes Umgehen mit der Methode und ihren Ergebnissen. Das Faktum: „Nicht Kochen allein fördert chemisch Relevantes zu Tage!“ erzeugt jenseits unserer Grenzen jedenfalls keine seelischen Qualen.

Hans Georg von Schnering [NB 549]

Neuerscheinungen

Die im folgenden angezeigten Bücher sind der Redaktion zugesandt worden. Nur für einen Teil dieser Werke können Rezensionen erscheinen, da die Seitenzahl, die für den Abdruck von Buchbesprechungen zur Verfügung steht, begrenzt ist. Alle aufgeführten Werke können über die Buchhandlung Chemie, Boschstraße 12, D-6940 Weinheim, bezogen werden.

Massenspektrometrie. Von *H. Budzikiewicz*. Verlag Chemie, Weinheim 1980. 2. Aufl. 162 S., geb. DM 28.80. – ISBN 2-527-21083-0

Handbuch des kathodischen Korrosionsschutzes. Von *W. v. Baeckmann* und *W. Schwenk*. Verlag Chemie, Weinheim 1980. 2. Aufl. XXIV, 472 S., geb. DM 198.00. – ISBN 3-525-25859-0

Chemical Reaction Engineering. Herausgegeben von *J. Villemiaux* und *P. Trambouze*. Pergamon Press, Oxford. IV, 254 S., geb. £ 18.00. – ISBN 0-08-026234-1

Molecular Shapes. Von *J. K. Burdett*. John Wiley & Sons, New York 1980. X, 287 S., geb. £ 15.75. – ISBN 0-471-07860-3

Physical Methods in Modern Chemical Analysis. Herausgegeben von *Th. Kuwana*. Academic Press, New York 1980. XI, 411 S., geb. \$ 45.00. – ISBN 0-12-430802-3

Elektrochemie I. Von *G. Milazzo*. Birkhäuser Verlag, Stuttgart 1980. 548 S., geb. DM 98.00. – ISBN 3-7643-1129-0

Aromatic Nitration. Von *K. Schofield*. Cambridge University Press, Cambridge 1980. 376 S., geb. £ 27.50. – ISBN 0-521-22362-3

Angewandte Chemie, Fortsetzung der Zeitschrift „Die Chemie“
Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht eigens als solche gekennzeichnet sind.

Redaktion: Pappelallee 3, D-6940 Weinheim; Telefon (06201) 6021, Telex 465516 vchwh.

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1981.

Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: *O. Smrekar*, Weinheim.

Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer *Dr. Helmut Grünwald*), Pappelallee 3, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-1, Telex 465516 vchwh d. – Anzeigenleitung: *R. J. Roth*, verantwortlich für den Anzeigenteil: *H. Both*, Weinheim.



Satz, Druck und Bindung: Zechnerische Buchdruckerei, Speyer/Rhein.

Die Auflage und die Verbreitung wird von der IVW kontrolliert.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschinen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschinen verwendbare Sprache über-

tragen oder übersetzt werden. All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von ihnen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54 (2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated per-copy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as a copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective works, or for resale. For copying from back volumes of this journal see 'Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List' of the CCC.