

1a-c, R = thp, R³ = CH₃,
M = Li, ZnBr, Ti(OiPr)₃

hyden 2c-e isomerenfreie γ-Addukte 8c-e bildet^[4]; es ist jeweils nur ein Diastereomer nachweisbar. Diastereoselektive Allen-Synthesen dieses Typs – also durch Kombination einer zentro- und einer axial-prochiralen Einheit – waren unseres Wissens bisher unbekannt^[5].

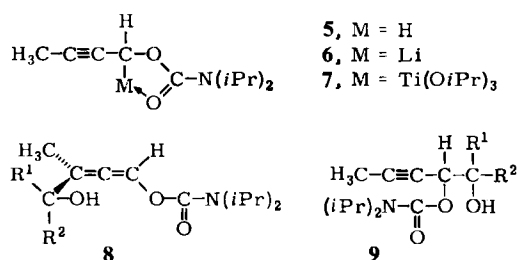


Tabelle 1. Synthetisierte Allene 8.

Edukte	R ¹	R ²	Produkt [a]	Ausb. 8 + 9 [b] [%]	8 : 9 [b]	Diastereo- meren- Verhältnis [b]
6, 2a	CH ₃	CH ₃	8a, 9a	76	> 95 : < 5	—
6, 2b	—(CH ₂) ₄ —		8b, 9b	63	82 : 18	—
6, 2c	(CH ₃) ₂ CH	H	8c, 9c	75	87 : 13	53 : 47
7, 2c	(CH ₃) ₂ CH	H	8c [d, c]	87	> 95 : < 5	> 95 : < 5
7, 2d	CH ₃	H	8d [c]	89	> 95 : < 5	> 95 : < 5
7, 2e	(CH ₃) ₃ C	H	8e [c]	59	> 95 : < 5	> 95 : < 5

[a] 8 oder 8-Acetat lag analysenrein vor. [b] ¹H-NMR-spektroskopisch am Rohprodukt ermittelt. [c] Die *l*-(3b)(R¹R²)-Konfiguration ist ungesichert; sie wird dadurch nahegelegt, daß der Übergangszustand (Fig. 1) weniger gehindert ist. [d] 8c, IR (Film): 1975 (C=C=C), 1710 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (CDCl₃, TMS): δ = 7.36 (dq, je ³J = 2.0 Hz, 1-H), 1.84 (d, ³J_{1,3} = 2.0 Hz, 3-CH₃), 3.84 (dd, ³J_{4,5} = 6.0 Hz, ²J_{1,4} = 2.0 Hz, 4-H), 0.94, 1.04 (je d, J = 7.0 Hz, je 5-CH₃).

Wir nehmen an, daß – analog zu metallierten Allylcarbamaten^[2,3c] – das Kation M⁺ von der Carbamoyloxy-Gruppe in α-Stellung fixiert wird und so die Propargyl-

Formen 6 und 7 stabilisiert werden; sie reagieren bevorzugt unter Propargyl-Allenyl-Inversion^[1a] (Fig. 1).

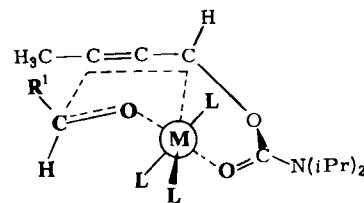
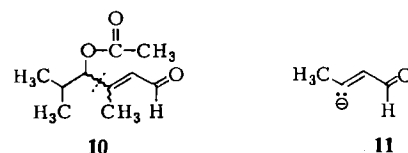


Fig. 1. Übergangszustand der Reaktion von 7 mit 2c-e; ML₃ = Ti(OiPr)₃.

Die Hydrolyse des Acetats von 8c (CH₃OH, CH₃SO₃H, 1 Mol-% Hg(OAc)₂; H₂O) führt zum zersetzlichen Enal 10



(E/Z ≈ 9 : 1; 30% Ausbeute nach chromatographischer Reinigung). Somit sind 6 und 7 prinzipiell als Synthese-Äquivalente für das β-Formylvinyl-Anion 11 nutzbar.

Eingegangen am 3. September,
in veränderter Fassung am 15. Oktober 1982 [Z 143]

- [1] a) Übersicht: J.-L. Moreau in S. Patai: *The Chemistry of Ketenes, Allenes, and Related Compounds*, Wiley, New York 1980, S. 363–414; b) M. Ishiguro, N. Ikeda, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 2225, zit. Lit.; c) R. Mantione, Y. Leroux, H. Normant, *C. R. Acad. Sci. C 270* (1970) 1808; d) P. Pappalardo, E. Ehlinger, P. Magnus, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 309.
- [2] D. Hoppe, R. Hanko, A. Brönneke, F. Lichtenberg, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1024.
- [3] Titan-Reagentien in der Synthese: a) M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem.* 106 (1982) 1; b) B. Weidmann, D. Seebach, *Angew. Chem.* 95 (1983) 12; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1982) Nr. 1; c) Hanko, D. Hoppe, *Angew. Chem.* 94 (1982) 378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 372, zit. Lit.
- [4] *Allgemeine Arbeitsvorschrift, Titan-Variante*: In die ca. 0.5 M Lösung von 10.0 mmol 5 in Diethylether unter N₂ injiziert man unterhalb von – 70 °C 11.0 mmol 1.5 N nBuLi in Hexan und nach 15 min 11.0 mmol Ti(OiPr)₄. Nach 10 min spritzt man 11.0 mmol 2 ein und rührt bei – 78 °C 1.5 (2d) oder 7 h (2c und 2e). Die auf ca. 0 °C erwärmte Mischung gießt man auf ein Gemisch von 20 mL 2 N Salzsäure, 30 mL Ether und 20 g Eis. Übliche Aufarbeitung und chromatographische Reinigung (Silicagel; Ether/Petrolether) ergeben 8.
- [5] Übersichten: W. Runge in [1a], S. 99; H. Hopf in [1a], S. 779. – Wir danken Prof. Hopf, Braunschweig, und Dr. Runge, Heidelberg, für wertvolle Hinweise.

NEUE BÜCHER

Bioorganic Chemistry. Von H. Dugas und C. Penney. Springer-Verlag, Berlin 1981. XII, 508 S., geb. DM 59.00.

Vermutlich haben viele Chemiker keine oder nur vage Vorstellungen vom Begriff „Bioorganische Chemie“. Deshalb ist es nützlich, daß im Untertitel (A Chemical Approach to Enzyme Action) ein Hinweis und gleich im Vorwort eine Definition dieser jungen Disziplin zu finden ist:

„Bioorganische Chemie“ ist die Anwendung von Prinzipien, Modellen und Methoden der organischen Chemie zum Verständnis biologischer Vorgänge.

In einem einführenden Kapitel wird das Gebiet mit geschickt gewählten Beispielen umrissen. Der Erforschung von enzymatischen Vorgängen an natürlichen Systemen stehen Untersuchungen an einfachen synthetischen Modellen zur Seite, die es ermöglichen, Effekte ohne störenden Einfluß begleitender Parameter zu studieren. Die Kenntnis der Komplexbildungseigenschaften von Molekülen einerseits und Enzymen und Enzymmodellen andererseits sollte zu Struktur-Wirkungs-Beziehungen führen, die wiederum die gezielte Synthese von biologisch aktiven Verbindungen, z. B. Arzneistoffen, beeinflussen. An Enzymen und Modellen gewonnene Erfahrungen über Reakti-

vität unter Einbeziehung von elektronischen, sterischen und stereoelektronischen Effekten sowie Nachbargruppen-Effekten sollten die Planung maßgeschneiderter Moleküle ermöglichen, deren katalytische Aktivität denen der biologischen Systeme zumindest nahekommt.

Nicht nur der Inhalt, sondern auch die ähnliche Gliederung der nächsten beiden Kapitel zeigt die enge Korrelation zwischen den Grundbausteinen des Lebens, Nucleinsäuren und Proteinen, auf.

Struktur und chemische Reaktivität der monomeren Nucleotid- und Aminosäure-Einheiten werden miteinander verglichen und zu Problemen der Synthese und Biosynthese der Oligomere in Beziehung gebracht. Für Studenten, an die sich dieses Buch ebenfalls richtet, erscheint mir besonders wichtig, daß immer wieder Analogien aus der „vertrauten“ organischen Chemie zur Erklärung herangezogen werden. Das Kapitel über die Nucleinsäuren endet mit einem ausgezeichneten Exkurs über die chemische Evolution organischer Moleküle, wobei auch das Problem der Chiralität beleuchtet wird.

Unter Anwendung sämtlicher Werkzeuge der organischen Chemie, z. B. Konformationsanalyse und stereoelektronischer Kontrolle von Reaktionen, wird der Leser dann an ausgewählten Beispielen mit den Problemen der enzymatischen Katalyse vertraut gemacht und auf das Kapitel über Enzymmodelle vorbereitet.

An chiralen Kronenethern, Polymeren und Micellen wird hier demonstriert, in wie vielfältiger Weise diese „künstlichen Enzyme“ selektive Komplexbildungen, stereoselektiven Transport und katalytische Funktionen ausüben. Von der Natur inspiriert sind auch biomimetische Reaktionen, die am Beispiel von Phenoloxidationen und Terpencyclisierungen erläutert werden.

Über die Rolle von Metallionen im enzymatischen Geschehen informiert das nächste Kapitel. Hier erweist sich die Auswahl des sehr gut untersuchten eisenhaltigen Hämoglobins und des Vitamins B₁₂ sowie entsprechender synthetischer Modelle als didaktisch günstig. Bedauerlicherweise bleibt die Photosynthese als wichtiger biochemischer Primärprozeß unerwähnt.

Das Konzept, natürliche Systeme den künstlichen Modellen gegenüberzustellen, wird unter Betonung von Chemo- und Stereoselektivität im letzten Kapitel über Coenzyme konsequent weiterverfolgt.

Zusammenfassend sei gesagt: Für Studenten bietet das Buch eine gute Einführung in dieses Gebiet, aber ebenso wird der Fortgeschrittene eine Fülle von Anregungen finden und manche Probleme aus einer neuen Perspektive sehen. Ein Literaturverzeichnis, das vorwiegend Übersichts-

artikel enthält, ist für das Auffinden der Originalliteratur nützlich. Auch wegen des relativ niedrigen Preises ist das Buch empfehlenswert.

Franz-Peter Montforts [NB 569]

Neuerscheinungen

Die im folgenden angezeigten Bücher sind der Redaktion zugesandt worden. Nur für einen Teil dieser Werke können Rezensionen erscheinen, da die Seitenzahl, die dafür zur Verfügung steht, begrenzt ist. Alle aufgeführten Werke können über W & P Buchversand für Wissenschaft und Praxis, Boschstraße 12, D-6940 Weinheim, bezogen werden. Tel. (06201) 602653(606-0), Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328.

Staatliche Forschungsförderung und Patentschutz. Band 1:

USA. Von T. Bodewig. Herausgegeben von F.-K. Beier und H. Ullrich. Verlag Chemie, Weinheim 1982. XXX, 531 S., geb. DM 120.00. – ISBN 3-527-25934-1

Vektoranalysis und Funktionentheorie. Eine Einführung für

Ingenieure und Naturwissenschaftler. Von R. Scharf. Verlag Chemie, Weinheim 1982. XIV, 310 S., geb. DM 32.00. – ISBN 3-527-21092-X

Molecular Interactions. Volume 3. Herausgegeben von H.

Ratajczak und W. J. Orville-Thomas. John Wiley & Sons, Chichester 1982. XXI, 561 S., geb. £ 53.50. – ISBN 0-471-10033-1

Reactivity in Organic Chemistry. Von G. W. Klumpp. John

Wiley & Sons, Chichester 1982. XIII, 502 S., geb. £ 38.75. – ISBN 0-471-06285-5

Manuel pratique de chromatographie en phase gazeuse. 3.

Auflage. Von J. Tranchant. Masson, Paris 1982. XXII, 504 S., geb. Ffr. 350.00. – ISBN 2-225-74316-9

The Alkaloids. Volume 20. Herausgegeben von R. G. A.

Rodrigo. Academic Press, New York 1982. XVI, 341 S., geb. \$ 59.50. – ISBN 0-12-469520-5

Halogenated Hydrocarbons. Solubility-Miscibility with Water.

Von A. L. Horvath. Marcel Dekker, Basel 1982. XXVI, 889 S., geb. SFr. 310.00. – ISBN 0-8247-1166-1

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) 602-1, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328.

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1983.

Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: Dr. P. Göltz, Weinheim.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer: Dr. Helmut Grunewald und Hans Dirk Köhler), Pappelallee 3, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-1, Telex 465516 vchwh d, Telefax (06201) 602328. – Anzeigenleitung: R. J. Roth, 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.