

Tabelle 1. ^1H -NMR-Daten von **12** und **1** (δ -Werte, CDCl_3).

| Gruppe | 12a | 12b | 1a | 1b |
|--------------------------|------------|------------|-----------|------------|
| 10,20-Methin-H | 9.98 | 9.93 | 10.02 | |
| 5,15-Methin-H | 10.00 | 9.97 | 10.03 | s50x 10.05 |
| CH_2CH_3 | 4.12 | 4.17 | — | |
| | 4.04 | 4.07 | 4.12 | 4.08-4.25 |
| Phenyl-3,6-H | 3.91 | 3.80 | — | — |
| | 3.60 | 3.62 | 3.68 | 3.70 |
| CH_3 | 3.59 | 3.54 | 3.60 | 3.57 |
| Chinon-3,6-H | — | — | 2.76 | 2.94 |
| CH_2CH_3 | 1.87 | 1.88 | 1.89 | 1.93 |
| Phenyl- OCH_3 | 1.58 | 1.91 | — | — |
| N-H | -3.99 | -3.90 | -4.00 | -3.91 |
| Kette-1- CH_2 | 0.70 | 0.53 | 0.27 | 0.65 |
| | 0.21 | 0.96 | -0.70 | 0.0 |
| Kette-2- CH_2 | -0.10 | -1.13 | 0.05-0.15 | -1.29 |
| | 0.11 | -0.31 | — | -0.32 |
| Kette-3- CH_2 | 0.82 | 0.88 | 0.95 | 1.14 |
| | — | 1.07 | 1.11 | 1.25 |
| Kette-4- CH_2 | 1.22 | 1.91 | 1.51 | 1.93 |
| | 1.50 | 2.22 | 1.73 | 2.33 |
| Kette-5- CH_2 | 2.32 | 3.93 | 2.51 | 3.97 |
| | — | 4.25 | — | 4.30 |
| Kette-6- CH_2 | 3.72 | — | 3.63-3.75 | — |
| | 4.43 | — | 4.40 | — |

Die Chinonprotonen in **1a** sind stärker hochfeldverschoben ($\delta = 2.76$) als die in **1b** (2.94); dies legt den Schluß nahe, daß eine längere, flexiblere Oligomethylenkette einen kürzeren Abstand zwischen Chinon- und Porphyrinring ermöglicht, was durch Kalottenmodelle bestätigt wurde. Ähnliche Verhältnisse wurden von *Baldwin* et al. bei „überdachten“ und „homo-überdachten“ Porphyrinen^[7] sowie von *Sanders* et al.^[2b] beobachtet. In den Dimethoxybenzol-Derivaten **12** kann für den Abstand zwischen Phenyl- und Porphyrinring keine eindeutige Aussage gemacht werden, da die chemischen Verschiebungen der Phenyl- und Methoxyprotonen unterschiedliche Interpretationen nahelegen. Werden die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **12a** in Trifluoressigsäure (10%)/ CDCl_3 aufgenommen, so werden die Signale des Phenylrings und einiger Methylengruppen breiter oder verschwinden. Wahrscheinlich können die Brücken in der unprotonierten Form von **12a** durch freie Rotation mehrere Konformationen einnehmen; bei schneller Umwandlung der Konformationen ineinander ergibt sich ein scharfes Signal. Durch Protonierung wird die Rotation behindert, und die Signale des Phenylrings sowie teilweise die der Brücken werden verbreitert.

tert. Da von **12b**, sowohl in unprotonierter als auch in protonierter Form, alle Resonanzen beobachtet werden, liegt erneut der Schluß nahe, daß die längeren und damit flexibleren Ketten in **12a** einen kürzeren Abstand zwischen Phenyl- und Porphyrinring ermöglichen.

Metallierungs- und Elektronentransferstudien an **1** und den Hydrochinonen **13** sind ebenso im Gange wie Synthesen von Porphyrinen mit sperrigen Substituenten oder koordinationsfähigen Gruppen in den Brücken.

Eingegangen am 22. April,
ergänzte Fassung am 13. August 1985 [Z 1271]

- [1] M. R. Wasielewski, J. R. Norris, L. L. Shipman, C.-P. Lin, W. A. Svec, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **78** (1981) 2957.
- [2] a) I. Tabushi, N. Koga, M. Yanagita, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 257; J. Dalton, L. R. Milgrom, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 609; J. L. Y. Kong, P. A. Loach, *J. Heterocycl. Chem.* **17** (1980) 737; T.-F. Ho, A. R. McIntosh, J. R. Bolton, *Nature (London)* **286** (1980) 254; K. N. Ganesh, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1129; A. Harriman, R. J. Hosie, *J. Photochem.* **15** (1981) 163; T. L. Netzel, M. A. Bergkamp, C.-K. Chang, J. Dalton, *ibid.* **17** (1981) 451; S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, M. Migita, T. Okada, N. Mataga, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 2099; M. Migita, T. Okada, N. Mataga, S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, *Chem. Phys. Lett.* **84** (1981) 263; J. L. Y. Kong, K. G. Spears, P. A. Loach, *Photochem. Photobiol.* **35** (1982) 545; K. N. Ganesh, J. K. M. Sanders, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1982**, 1611; b) K. N. Ganesh, J. K. M. Sanders, J. C. Waterton, *ibid.* **1982**, 1617; c) M. A. Bergkamp, J. Dalton, T. L. Netzel, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 253; J. S. Lindsey, D. C. Mauzerall, *ibid.* **104** (1982) 4498; C.-B. Wang, H. T. Tien, J. R. Lopez, Q.-Y. Liu, N. B. Joshi, Q.-Y. Hu, *Photobiochem. Photobiophys.* **4** (1982) 177; J. S. Lindsey, D. C. Mauzerall, H. Linschitz, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6528; A. R. McIntosh, A. Siemiatczuk, J. R. Bolton, M. J. Stillman, T.-F. Ho, A. C. Weedon, *ibid.* **105** (1983) 7215; A. Siemiatczuk, A. R. McIntosh, T.-F. Ho, M. J. Stillman, K. J. Roach, A. C. Weedon, J. R. Bolton, J. S. Connolly, *ibid.* **105** (1983) 7224; S. Nishitani, N. Kurata, Y. Sakata, S. Misumi, A. Karen, T. Okada, N. Mataga, *ibid.* **105** (1983) 7771; T. A. Moore, D. Gust, P. Mathis, J.-C. Mialocq, C. Chatzat, R. V. Bensasson, E. J. Land, D. Doizi, P. A. Liddell, W. R. Lehman, G. A. Nemeth, A. L. Moore, *Nature (London)* **307** (1984) 630; M. R. Wasielewski, M. P. Niemczyk, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 5043; A. D. Joran, B. A. Leland, G. G. Geller, J. J. Hopfield, P. B. Dervan, *ibid.* **106** (1984) 6090.
- [3] J. Weiser, H. A. Staab, *Angew. Chem.* **96** (1984) 602; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 623.
- [4] J. H. Wood, R. E. Gibson, *J. Am. Chem. Soc.* **71** (1949) 393; P.-S. Song, P. K. Chui, J. N. Marx, *J. Heterocycl. Chem.* **12** (1975) 417.
- [5] M. Delmas, Y. LeBigot, A. Gaset, *Synth. Commun.* **12** (1982) 107.
- [6] G. M. Anantharamaiah, K. M. Sivanandaiah, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1977**, 490.
- [7] N. J. Clayden, G. R. Moore, R. J. P. Williams, J. E. Baldwin, M. J. Crossley, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1982**, 1693; **1983**, 1863.

NEUE BÜCHER

Gene und Klone. Eine Einführung in die Gentechnologie.

Von *E.-L. Winnacker*. Verlag Chemie, Weinheim 1984. XII, 454 S., geb. DM 70.00. – ISBN 3-527-26061-7

Die Aktualität von Lehrbüchern über molekularbiologische Themen hat häufig eine nur sehr kurze Halbwertszeit. Es erfordert daher Mut und die Fähigkeit, wichtige zukünftige Entwicklungen vorauszusehen, wenn man eine Einführung in die Konzepte und Techniken der Gentechnologie kompendienartig zu vermitteln versucht. *Ernst-Ludwig Winnacker* ist mit seinem Buch „Gene und Klone“ ein Beitrag gelungen, der nicht nur von Neulingen in der Molekularbiologie geschätzt werden wird. In didaktisch vorbildlicher Anordnung werden molekularbiologisches Grundwissen und gentechnologische Konzepte und Tech-

niken geschickt miteinander verknüpft. Die Reihenfolge der Kapitel dieses Buches reflektiert das experimentelle Vorgehen beim Klonieren von Genen. Molekularbiologisches Arbeiten ist immer auch solides Handwerk, das gelernt und täglich nach neuesten Erkenntnissen modifiziert werden muß. Auch dieser handwerklichen Seite wird die Darstellung *Ernst-Ludwig Winnackers* gerecht. Die Kombination von theoretischem Grundwissen und handwerklichem Rüstzeug ermöglicht Anfängern die Lektüre; die Präzision im Detail und das Streben nach hoher Aktualität machen das Buch aber auch für Fortgeschrittene zu einem nützlichen und lesenswerten Kompendium. Das Nachschlagen von Fakten, die für die tägliche Arbeit essentiell sind, wird durch die zahlreichen anschaulichen Illustratio-

nen zu Gen- und Konstruktarten erleichtert. Auch die Richtlinien der „Zentralen Kommission für die Biologische Sicherheit“ wurden als Appendix gedruckt. (Der Leser sollte jedoch wissen, daß sie zur Zeit überarbeitet werden.)

Als ich kürzlich „Gene und Klone“ zu nochmaliger Durchsicht vor dem Verfassen dieser Rezension in meinem Laboratorium suchte, waren meine beiden Exemplare erst nach mehrtägigem Suchen und Fragen wieder aufzufinden. Das eine Exemplar sah strapaziert aus. Offenbar wird das Buch von meinen jüngeren Kollegen intensiv konsultiert: Ein hohes Lob, das mit dieser Beobachtung dem Opus zuerkannt werden kann.

In München hat man es schwer, mit der Schönheitengalerie des ersten Ludwig^[*] zu konkurrieren. Die Galerie der Porträts von Molekularbiologen des Ludwig, der über Gene und Klone schreibt, gibt den molekularbiologischen Fakten zwar einen menschlichen Zug, bleibt aber an Attraktivität im allgemeinen weit hinter der Sammlung des ersten Ludwig zurück.

Man kann das Buch vor allem den jüngeren Kollegen mit Freude empfehlen. Ich wünsche dem Buch viele, sicher sorgfältig überarbeitete Neuauflagen und – nach der dann notwendigen Aktualisierung – die Übertragung ins Englische.

Walter Doerfler [NB 724]
Institut für Genetik der Universität Köln

[*] Ludwig I., König von Bayern (1825–1848), ließ schöne Münchnerinnen für seine Schönheitengalerie porträtieren, die sich heute im Schloß Nymphenburg befindet.

Comprehensive Heterocyclic Chemistry. The Structure, Reactions, Synthesis and Uses of Heterocyclic Compounds. Herausgegeben von A. R. Katritzky und C. W. Rees. Pergamon Press, Oxford 1984, geb. \$ 2200.00. – ISBN (Gesamtwerk) 0-08-026200-7

Vol. 1: Part 1: Introduction, Nomenclature, Review Literature, Biological Aspects, Industrial Uses, Less-common Heteroatoms. Bandherausgeber G. Meth-Cohn. XVI, 731 S. – Vol. 2: Part 2a: Six-membered Rings with One Nitrogen Atom. Bandherausgeber A. J. Boulton, A. McKillop. XVI, 689 S. – Vol. 3: Part 2b: Six-membered Rings with Oxygen, Sulfur or Two or More Nitrogen Atoms. Bandherausgeber A. J. Boulton, A. McKillop. XIV, 1210 S. – Vol. 4: Part 3: Five-Membered Rings with One Oxygen, Sulfur or Nitrogen Atom. Bandherausgeber C. W. Bird, G. W. H. Cheeseman. XIV, 1195 S. – Vol. 5: Part 4a: Five-Membered Rings with Two or More Nitrogen Atoms. Bandherausgeber K. T. Potts. XIV, 994 S. – Vol. 6: Part 4b: Five-Membered Rings with Two or More Oxygen, Sulfur or Nitrogen Atoms. Bandherausgeber K. T. Potts. XIV, 1171 S. – Vol. 7: Part 5: Small and Large Rings. Bandherausgeber W. Lwowski. XIV, 867 S. – Vol. 8: Part 6: Indexes. Bandherausgeber C. J. Drayton. XIV, 1111 S.

Die große und noch rapide wachsende Zahl heterocyclischer Verbindungen macht es zunehmend schwieriger, sich einen Überblick über bestimmte Bereiche dieses für die Synthese, für die Biochemie und für viele praktische Anwendungen so wichtigen Gebietes zu verschaffen. Versuche, sich in dieser Stofffülle mit Hilfe von Lehrbüchern zu orientieren, verlaufen angesichts der nur exemplarischen oder sogar uninteressierten Behandlung der Heterocyclen oft unbefriedigend. Als Spezialliteratur kommt der weitgehend aus den fünfziger Jahren stammende „Elderfield“ nur bedingt in Frage, und auch die über 60 Bände des „Weissberger-Taylor“ sind von unterschiedli-

cher Aktualität. Die hier offensichtlich bestehende Lücke will das vorliegende monumentale Werk füllen, das sich formal an die früher erschienenen Serien „Comprehensive Organic Chemistry“ und „Comprehensive Organometallic Chemistry“^[*] anschließt. Die Heterocyclenchemie wird hier auf mehr als 6000 Textseiten von über 120 Autoren behandelt, die überwiegend aus den angelsächsischen Ländern stammen; aus der Bundesrepublik Deutschland haben K. Dimroth, W. Flitsch, W. Friedrichsen, H. Gotthardt, H. Neunhoeffer, W. Pfeiderer, I. Ugi und H. Wamhoff Beiträge geliefert, aus der DDR G. W. Fischer, E. Schmitz und T. Zimmermann.

Das Werk stellt im ersten Band die vielfältigen Anwendungen von Heterocyclen und biochemische Aspekte in den Vordergrund. Ein Beispiel für die Aktualität sind Beiträge über die Toxizität chlorierter Dibenzodioxine (S. 118). Daneben finden sich ein Abschnitt über Nomenklatur (36 S.), eine Literaturübersicht zur Heterocyclenchemie (34 S.) und ein sehr informatives Kapitel über die Synthese von Nicht-Heterocyclen aus Heterocyclen (79 S.). Die Behandlung von Cyclen mit Bor (35 S.), mit einem höheren Element der 4. (54 S.) oder 5. Hauptgruppe (Phosphor: 45 S., Arsen, Antimon, Bismut: 23 S.), mit einem Halogenatom (10 S.) oder mit einem Übergangsmetall als Ringglied (8 S.) schließt den Band ab.

Für den Bereich der Stickstoff oder ein Element der 6. Hauptgruppe enthaltenden Heterocyclen verlangte die Fülle des Materials eine klare inhaltliche Gliederung. Als übergreifendes Ordnungsprinzip dienen wie üblich Ringgröße sowie Art und Zahl der Heteroatome, wobei jedoch – um Gemeinsamkeiten zu verdeutlichen – anellierte Systeme bei den entsprechenden Monocyclen besprochen werden. Die Teile 2 bis 5 (Band 2 bis 7) werden jeweils durch allgemeine Kapitel eingeleitet, die einen konzentrierten Überblick geben und in denen vor allem Beziehungen zwischen den zu behandelnden Ringsystemen herausgearbeitet werden. Ausführliche Abschnitte über die individuellen Ringsysteme schließen sich an. Allgemeine wie spezielle Kapitel sind, wenn irgend möglich, unterteilt nach

- Struktur, insbesondere Molekülstrukturen, sowie spektroskopischen Daten und Problemen der Tautomerie
- Reaktivität von Ringpositionen und von Substituenten bei aromatischen Verbindungen sowie von nichtaromatischen Derivaten
- Synthesen aus Nicht-Heterocyclen, gegliedert nach der Zahl der neu geknüpften Bindungen, oder aus heterocyclischen Vorstufen
- Anwendungen.

Nach diesem allgemeinen Schema werden im zweiten Band Pyridin und Benzo-anellierte Pyridine, also z. B. die Chinoline, behandelt (95 S. Übersicht und 422 S. spezielles Material). Kürzere Abschnitte über Chinolizinium-Ionen (55 S.) und über Pyrido-pyridine (46 S.) runden den Band ab.

Im dritten Band ist in 17 Kapiteln die Chemie von Sechsringen mit mindestens zwei Stickstoffatomen oder mit Sauerstoff oder Schwefel zusammengestellt worden. Neben (Benzo)Pyridazinen (57 S.), -Pyrimidinen (98 S.) und -Pyrazinen (41 S.) werden unter anderem Pteridine (64 S.), (Benzo)Triazine (insgesamt 160 S.), Pyrane (306 S.) und Thiopyrane (58 S.) ausführlich behandelt.

Im vierten Band wird zunächst eine allgemeine Einführung zu Fünfringen mit einem Heteroatom gegeben (153 S.). In speziellen Kapiteln werden unter anderem (Benzo)

[*] Vgl. *Angew. Chem.* 95 (1983) 819.