

nen nahezu idealen Rhombus (Winkelsumme des Vierringes = 359.4°). Das Rh2-Atom ist um 55.7° aus der Ebene eines planaren Fünfringes abgeknickt. In bezug auf Formalladungen wäre anstelle von  $P_4^{2+}$  und  $d^8, d^6\text{-Rh}$  auch die Alternative  $P_4^{2+}$  und  $d^6, d^6\text{-Rh}$  diskutierbar. **4** könnte sich auch aus  $[(\eta^4\text{-P}_4)\text{RhCp}^*]$ , einem Sandwichkomplex mit dem Phosphor-Analogon des Cyclobutadiens als Ligand, durch oxidative Addition (Öffnung einer P-P-Kante) gebildet haben.

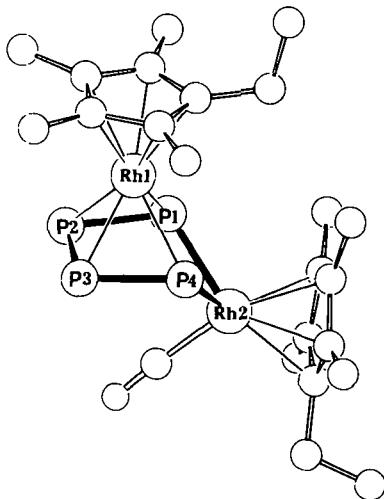


Abb. 1. Struktur von **4** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]. Rh1-P1 2.381(2), Rh1-P2 2.392(2), Rh1-P3 2.387(2), Rh1-P4 2.381(2), Rh2-P1 2.347(2), Rh2-P4 2.347(2), Rh1-C 2.204(8) 2.263(7), Rh2-C 2.215(11)-2.278(10), Rh2-C(CO) 1.881(1), P1-P2 2.160(3), P2-P3 2.150(3), P3-P4 2.153(3), P1-P4 2.697(3), Rh1-Cp'(centr.) 1.873, Rh1-P4(centr.) 1.749, Rh2-Cp'(centr.) 1.915; P1-P2-P3 97.1(1), P2-P3-P4 97.4(1), P2-P1-Rh2 112.6(1), P3-P4-Rh2 112.7(1), P1-Rh2-P4 70.1(1), P1-Rh1-P4 69.0(1), Rh1-P1-Rh2 110.1(1), Rh1-P4-Rh2 110.2(1), Cp'(centr.)-Rh1-P4(centr.) 176.1.

### Arbeitsvorschriften

**2a [2b]:** Eine Lösung von 505 mg (1.01 mmol) **1a** [13] [520 mg (0.88 mmol) **1b** [14]] in 20 mL Xylo wird innerhalb von 10 min zu einer siedenden Lösung von 166 mg (1.34 mmol) [152 mg (1.23 mmol)]  $P_4$  in 25 mL Xylo getropft. Anschließend wird noch 5 min [25 min] unter Rückfluß gerührt und das Lösungsmittel im Ölumpenvakuum abgezogen. Der überschüssige Phosphor wird bei 80°C/0.1 mbar entfernt. Ausbeute 574 mg **2a** (100%) [577 mg **2b** (100%)]. Beide Komplexe können aus Hexan umkristallisiert werden.

**4:** 1000 mg (3.24 mmol) **3** [13] und 663 mg (5.13 mmol)  $P_4$  werden in ca. 30 mL Xylo in einem Druckschlenkrohr bei einer Ölabtemperatur von 20°C gerührt. IR-Kontrolle (alle 5 min) zeigt das Entstehen der neuen Bande von **4** bei 2000  $\text{cm}^{-1}$  (Maximum nach ca. 30 min). Die rote Reaktionslösung (enthält geringe Anteile an unlöslichem) wird im Ölumpenvakuum auf ca. 10 mL eingeengt, mit 3 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (basisch, Aktivitätsstufe II) versetzt und im Ölumpenvakuum bis zur Rieselfähigkeit getrocknet. Bei der Chromatographie (Säule 25 x 2.5 cm) eluiert man mit Pentan überschüssiges  $P_4$  und nicht umgesetztes **3** (100 mg, 10%) als gelblichen Vorlauf. Pentan/Toluol (1:1) eluiert **5** [9] (180 mg, 20%) als gelb-orange Fraktion; ein 1:2-Gemisch eluiert **4** als rote Fraktion (eine Zwischenfraktion enthält beide Produkte). Nach Entfernen des Lösungsmittels (Ölumpenvakuum) verbleiben 22 mg (2.3% bezogen auf umgesetztes **4**) reines **5**, das – aus Pentan umkristallisiert – rote, quaderförmige Kristalle ergibt.

Eingegangen am 27. Januar 1988 [Z 2590]

[1] Massenspektrometrischer Hinweis auf dessen Existenz: T. P. Martin, *Angew. Chem.* 98 (1986) 197; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1987) 197; vgl. dazu auch den Mechanismus des nucleophilen Abbaus von  $P_4$  [C. Brown, R. F. Hudson, G. A. Wartew, *Phosphorus Sulfur* 5 (1978) 67; A. Schmidpeter, G. Burget, H. G. von Schnerring, D. Weber, *Angew. Chem.* 96 (1984) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 816] sowie das zum 22e-System des  $P_4^{2+}$  isoelektronische „Butterfly-Anion“  $\text{Si}_4^{2+}$  [H. G. von Schnerring, *ibid.* 93 (1981) 44 bzw. 20 (1981) 33, zit. L. I. T.].

[2] Zur Problematik Tetraphosphbutadien/Tetraphosphbicyclobutan vgl.: E. Niecke, O. Altmeyer, M. Nieger, F. Knoll, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1299; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1256.

[3] Neueste Übersichten: O. J. Scherer, *Comments Inorg. Chem.* 6 (1987) 1; M. Di Vaira, P. Stoppioni, M. Peruzzini, *Polyhedron* 6 (1987) 351.

- [4]  $^1\text{P}[\text{H}]$  (80.82 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , 293 K, 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.) [ $^1\text{H}$  (200 MHz, 293 K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS int.): **2a**:  $\delta$  = 166.1 (t,  $\text{P}_x$ ), -206.5 (t,  $\text{P}_A$ ),  $^1J(\text{PP})$  = 201.7 Hz [1.22 (s, 36 H), 5.27 (t, 2 H), 5.47 (d, 4 H),  $^4J(\text{HH})$  = 2.7 Hz]; **2b**:  $\delta$  = 117.5 (t,  $\text{P}_x$ ), -219.3 (t,  $\text{P}_A$ ),  $^1J(\text{PP})$  = 193.9 Hz [1.24 (s, 36 H), 4.27 (t, 2 H), 5.35 (d, 4 H),  $^4J(\text{HH})$  = 2.7 Hz]; **2c**:  $\delta$  = 93.3 (t,  $\text{P}_x$ ), -214.4 (t,  $\text{P}_A$ ),  $^1J(\text{PP})$  = 201.1 Hz [1.68 (s, 30 H)].

- [5] Zu dieser Problematik siehe: J. M. Manriquez, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6229; H.-S. Tung, C. H. Brubaker, Jr., *Inorg. Chim. Acta* 52 (1981) 197.

- [6] a) E. Niecke, R. Rüger, B. Krebs, *Angew. Chem.* 94 (1982) 553; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 544; b) R. Riedel, H.-D. Hansen, E. Fluck, *ibid.* 97 (1985) 1056 bzw. 24 (1985) 1056. Vgl. dazu auch  $\text{P}_2(\text{PCP}^*)$ : P. Jutz, T. Wippermann, *J. Organomet. Chem.* 287 (1985) C5,  $[\text{P}_2(\text{C}_7\text{Bu})_2\text{ZrCp}]$ ; P. Binger, B. Biedenbach, C. Krüger, M. Regitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 798; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 764 sowie theoretische Untersuchungen über  $\text{P}_2(\text{PX})_2$ : W. W. Schoeller, C. Lerch, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 2992.

- [7] Zr-P, z. B.: [12b], Hf-P, z. B. R. T. Baker, J. F. Whitney, S. S. Wreford, *Organometallics* 2 (1983) 1049; L. Weber, G. Meine, R. Boese, N. Au-gart, *ibid.* 6 (1987) 2484; E. Hey, S. G. Bott, J. L. Atwood, *Chem. Ber.* 121 (1988) 561.

- [8] Zur Problematik Metallacyclopentadiene als Zwischenstufen in der Alkin-Cyclooligomerisierung siehe z. B.: J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, USA 1987, S. 509f. Für theoretische Untersuchungen siehe: D. L. Thorn, R. Hoffmann, *Nouv. J. Chim.* 3 (1979) 39.

- [9] O. J. Scherer, M. Swarowsky, G. Wolmershäuser, *Angew. Chem.* 100 (1988) 423; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 405.

- [10]  $^1\text{P}[\text{H}]$ -NMR (80.82 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Toluol}$ , 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ext.): **4**: AA'MNXX'-Spinsystem ( $\text{AA}'$  =  $\text{P}_2$ ,  $\text{P}_3$ , MN = Rh1, Rh2, XX' =  $\text{P}_1$ ,  $\text{P}_4$ ).  $\delta(\text{P}_{AA'})$  = 150.8,  $\delta(\text{P}_{XX'})$  = 201.5;  $J(\text{P}_1\text{P}_2)$  =  $J(\text{P}_3\text{P}_4)$  = ± 300 Hz,  $J(\text{P}_2\text{P}_3)$  = ± 240 Hz,  $J(\text{P}_1\text{P}_4)$  = ± 20 Hz,  $J(\text{Rh}_1\text{P}_2)$  =  $J(\text{Rh}_1\text{P}_3)$  = ± 21 Hz,  $J(\text{Rh}_1\text{P}_1)$  =  $J(\text{Rh}_1\text{P}_4)$  = ± 26 Hz,  $J(\text{Rh}_2\text{P}_1)$  =  $J(\text{Rh}_2\text{P}_4)$  = ± 39 Hz,  $J(\text{P}_1\text{P}_3)$  =  $J(\text{P}_2\text{P}_4)$  = ± 20 Hz,  $J(\text{Rh}_1\text{Rh}_2)$  = ± 50 Hz.  $^1\text{H}$ -NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , 293 K, TMS int.):  $\delta$  = 1.64 (s, 6 H), 1.59 (s, 6 H) Rh1, 2.02 (s, 6 H), 1.99 (s, 6 H) Rh2, 2.49 (q, 4 H) Rh1 und Rh2, 0.86 (t, 0.94 t) Rh1 und Rh2 (versuchsweise Zuordnung),  $^1J(\text{HH})$  = 7.6 Hz. Wir danken Herrn Prof. Dr. C. G. Kreiter, Kaiserslautern, für die Simulation des  $^1\text{P}$ -NMR-Spektrums.

- [11] a) **4** kristallisiert triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a$  = 9.115(2),  $b$  = 17.828(3),  $c$  = 8.983(1) Å,  $\alpha$  = 97.89(1),  $\beta$  = 109.41(1),  $\gamma$  = 79.69(1)°,  $Z$  = 2, 3803 unabhängige Reflexe ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $1.5^\circ < \theta < 25^\circ$ ), davon 3261 beobachtet mit  $F_{\text{o}}^2 \geq 2.0\sigma(F_{\text{o}}^2)$ . 302 Parameter,  $R$  = 0.046,  $R_s$  = 0.058. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden; b) **2a**: monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a$  = 14.287(2),  $b$  = 13.501(2),  $c$  = 16.725(3) Å,  $\beta$  = 114.914(8)°. **2b**: monoklin,  $P2_1/c$ ,  $a$  = 14.272(3),  $b$  = 13.510(3),  $c$  = 16.741(3) Å,  $\beta$  = 114.83(2)°.

- [12] a) F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1766; b) vgl. dazu  $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{P}(\text{PR}_3)_2\text{PP}(\text{PR}_3)_2\text{P}]$ ; E. Hey, M. F. Lappert, J. L. Atwood, S. G. Bott, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 597.

- [13] M. Swarowsky, H. Swarowsky, O. J. Scherer, unveröffentlicht.

### Stereoselektiver Aufbau von *trans*-Decalinen über intramolekulare En-Reaktionen; Synthese des enantiomerenreinen Cadinan-Sesquiterpens Veticadolin\*\*

Von Lutz F. Tietze\*, Uwe Beifuß, Jochen Antel und George M. Sheldrick

Die Sesquiterpene der Cadinan- oder Cadalanreihe sind als pflanzliche Inhaltsstoffe weit verbreitet. Unter anderem findet man sie im Vetiveröl, das als Geruchsstoff eine

[\*] Prof. Dr. L. F. Tietze, Dr. U. Beifuß  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen  
Dipl.-Chem. J. Antel, Prof. Dr. G. M. Sheldrick  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Herrn Dr. E. J. Brunke und Herrn Dr. K. G. Fahrbusch, Dragoco, Holzminden, für Citronellal und Vetiveröl sowie Herrn Dr. B. Maurer, Firmenich, Genf (Schweiz), für Vetiveröl.

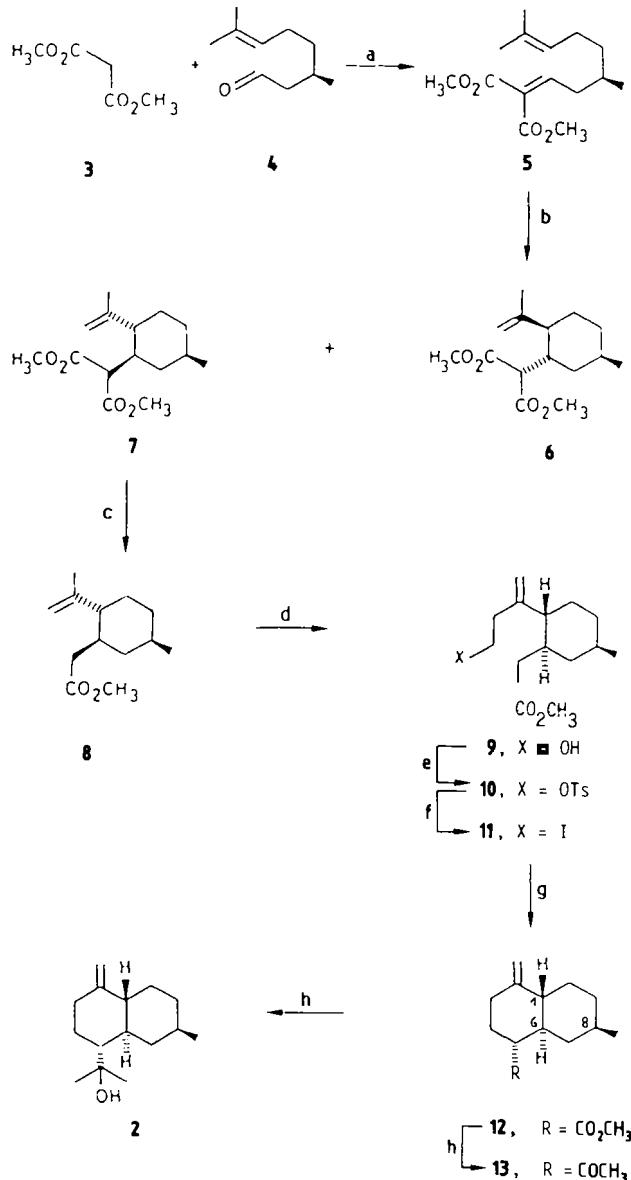
große Bedeutung hat. Die Cadinane enthalten als Grundgerüst 2,8-Dimethyl-5-isopropyldecalin **1** (Numerierung wie in **2**). Sie werden nach der Art der Ringverknüpfung und der Stellung der Isopropylgruppe in vier Gruppen eingeteilt: die eigentlichen Cadinane (Cadinane) und die Bulgarane mit *trans*-verknüpften Ringen sowie die Muurolane und Amorphane mit *cis*-verknüpften Ringen<sup>[1]</sup>.



Für den stereoselektiven Aufbau sowohl der *cis*- als auch der *trans*-verknüpften Ringgerüste der Cadinane sind bisher nur wenige Methoden bekannt<sup>[2]</sup>. Unsere Arbeiten zur Synthese terpenoider Naturstoffe lieferten einen neuartigen stereoselektiven Zugang zum *trans*-verknüpften Decalinsystem der Cadinane und ermöglichten die Synthese des Sesquiterpens Veticadinol **2**<sup>[3]</sup>. Aus der retrosynthetischen Analyse folgt, daß das Decalinsystem von **2** durch zwei intramolekulare Ringschlußreaktionen aufbaubar sein sollte. Die erste Ringschlußreaktion ist die mit hoher nicht-induzierter und induzierter Diastereoselektivität<sup>[4]</sup> ablaufende intramolekulare En-Reaktion des Alkylenmalonesters **5**<sup>[5]</sup>, die zweite die Cyclisierung von **11** (Schema 1). Bereits bei  $-78^{\circ}\text{C}$  cyclisiert **5** in Gegenwart von  $\text{FeCl}_3$  auf basischem Aluminiumoxid<sup>[6]</sup> in 92% Ausbeute zu den *trans*-substituierten Cyclohexanen **7** und **6** im Verhältnis von 98.8 : 1.2 (GC; *i-de* = 97.6%, *ni-de* > 99%). Der von uns für die En-Reaktion neu eingeführte Katalysator  $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  hat gegenüber anderen Lewis-Säuren große Vorteile: Er ist einfach zu handhaben, kann in katalytischen Mengen eingesetzt werden und ergibt sehr gute Selektivitäten sowie hohe Ausbeuten. Der geringe Anteil an Nebenprodukten bei der Umsetzung mit  $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ist vermutlich unter anderem darauf zurückzuführen, daß dieser Katalysator ähnlich wie Alkylaluminiumhalogenide<sup>[7]</sup> als „Protonenfänger“ wirkt.

Der für die En-Reaktion benötigte Alkylenmalonester **5** ist durch Kondensation von (*R*)-Citronellal **4** mit **3** in 82% Ausbeute einfach zugänglich<sup>[5]</sup>. Die sich an die intramolekulare En-Reaktion anschließende Demethoxycarbonylierung<sup>[8]</sup> von **7** ergibt mit 92% Ausbeute den Monoester **8**, der in einer Prins-Reaktion<sup>[7]</sup> mit Paraformaldehyd zum Alkohol **9** (81%) umgesetzt wird. Zur intramolekularen alkylierenden Cyclisierung<sup>[9]</sup> wird **9** über das Tosylat **10** in das Iodid **11** überführt, das mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran bei  $-78^{\circ}\text{C}$  über ein intermediäres Esterenolat mit 92% Ausbeute zum Decalinderivat **12** reagiert. Die Strukturzuordnung von **12** ergibt sich aus der für eine äquatorial angeordnete Methylgruppe charakteristischen Resonanz bei  $\delta=0.87$  und den großen Kopplungskonstanten  ${}^3J_{6-\text{H},7-\text{H}}={}^3J_{7-\text{H},8-\text{H}}=12\text{ Hz}$ , aus denen die *trans*-Verknüpfung der Ringe folgt. Die äquatoriale Lage der Methoxycarbonylgruppe wird durch das Kopplungsmuster des Signals für  $5\text{-H}_{\alpha}$  bei  $\delta=2.24$  mit Kopplungskonstanten von  $J=12.25, 11$  und  $3.5\text{ Hz}$  belegt<sup>[10]</sup>. Umsetzung von **12** mit Methylmagnesiumiodid ergibt mit 77% Ausbeute das gewünschte enantiomerenreine Veticadinol **2**. Zusätzlich werden durch unvollständige Umsetzung trotz Verwendung eines großen Überschusses an Methylmagnesiumiodid 12% des Methylketons **13** erhalten. Da das für die Synthese eingesetzte Citronellal sowohl in der

*R*- als auch in der *S*-Konfiguration erhältlich ist, kann in gleicher Weise auch das Enantiomer von **2** hergestellt werden. Zur zweifelsfreien Absicherung der relativen Konfiguration von **2** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt<sup>[11]</sup>.



Schema 1. a) Piperidiniumacetat,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $20^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ , 82%. b)  $\text{FeCl}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $-78^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ ,  $20^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ , 92%. c)  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Me}_2\text{SO}$ ,  $150^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ , 92%. d)  $(\text{CH}_3\text{O})_n$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{AlCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}/4\text{ h}$ , 81%. e)  $\text{TosCl}$ , Pyridin,  $0^{\circ}\text{C}/1\text{ h}$ ,  $5^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$ , 93%. f)  $\text{NaI}$ , Aceton,  $20^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$ , 95%. g) LDA,  $\text{THF}$ ,  $-78^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}/2\text{ h}$ , 92%. h)  $\text{CH}_3\text{MgI}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $20^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$ ,  $37.5^{\circ}\text{C}/12\text{ h}$ , 12% **13**, 77% **2**. Chromatographie an Kieselgel mit Essigester/Hexan = 1/1.  $R_f(13)=0.44$ ,  $R_f(2)=0.10$ .

Mit der vorgestellten Synthesesequenz konnte nicht nur erstmals der interessante Geruchsstoff Veticadinol **2** stereoselektiv hergestellt werden<sup>[12]</sup>, sondern sie bietet auch einen generellen Zugang zu sesquiterpenoiden Verbindungen des Decalintyps. Durch Variation des für die Knoevenagel-Kondensation (a) eingesetzten Aldehyds und des Grignard-Reagens in (h) kann darüber hinaus eine Vielzahl von für die Parfüm-Industrie interessanten Verbindungen hergestellt werden.

Ein eingegangen am 2. Dezember 1987 [Z. 2521]

- [1] a) G. Rücker, *Angew. Chem.* 85 (1973) 895; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 793; b) B. M. Fraga, *Nat. Prod. Rep.* 2 (1985) 147; c) B. M. Fraga, *ibid.* 3 (1986) 273; d) T. K. Devon, A. I. Scott: *Handbook of Naturally Occurring Compounds. Vol. II.* Academic Press, London 1972; e) W. Karrer: *Konstitution und Vorkommen der organischen Pflanzenstoffe*, Birkhäuser, Basel 1958, 1977, 1981; f) J. S. Glasby: *Encyclopaedia of the Terpenoids*, Wiley, Chichester 1982.
- [2] a) C. H. Heathcock in J. ApSimon (Hrsg.): *The Total Synthesis of Natural Products. Vol. 2*, Wiley, New York 1973, S. 197; b) C. H. Heathcock, S. L. Graham, M. C. Pirrung, F. Plavac, C. T. White in J. ApSimon (Hrsg.): *The Total Synthesis of Natural Products. Vol. 5*, Wiley, New York 1983, S. 1; c) J. S. Roberts, I. Bryson, *Nat. Prod. Rep.* 1 (1984) 105; d) J. S. Roberts, *ibid.* 2 (1985) 97; e) M. Vandewalle, P. De Clercq, *Tetrahedron* 41 (1985) 1767.
- [3] G. Chiurdoglu, A. Delsenne, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 70 (1961) 5: Vetivandinol 2, dessen Struktur bisher nicht zweifelsfrei bewiesen ist, wurde von Chiurdoglu und Delsenne aus kongolesischem Vetiveröl isoliert. Der Versuch, 2 in Vetiveröl „Bourbon“, das uns zur Verfügung gestellt worden war, durch GC-MS-Analyse nach säulenchromatographischer Vorreinigung nachzuweisen, verlief negativ.
- [4] L. F. Tietze, U. Beifuß, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1042.
- [5] L. F. Tietze, U. Beifuß, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1767.
- [6] Herstellung: Portionsweise Zugabe von 50 g basischem Aluminiumoxid (ICN Alumina B-Super 1) zu 10 g wasserfreiem Eisen[III]-chlorid in 160 mL Dichlormethan unter Röhren und Schutzgasatmosphäre. Nach einständigem Röhren Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum. L. F. Tietze, U. Beifuß, *Synthesis*, im Druck.
- [7] B. B. Snider, D. J. Rodini, T. C. Kirk, R. Cordova, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 555.
- [8] A. P. Krapcho, *Synthesis* 1982, 805, 893.
- [9] D. A. Evans in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis. Vol. 3*, Academic Press, Orlando, FL, USA 1984, S. 1.
- [10] 12:  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.74$  (q,  $J = 12$  Hz, 1H;  $7-\text{H}_{\alpha\alpha}$ ), 0.87 (d,  $J = 6.5$  Hz, 3H;  $8-\text{CH}_3$ ), 0.84–1.09 (m, 1H), 1.19–2.03 (m, 9H), 2.10 (dddm,  $J = 14, 4.5, 3$  Hz, 1H;  $3-\text{H}_{\alpha\beta}$ ), 2.24 (ddd,  $J = 12.25, 11, 3.5$  Hz, 1H;  $5-\text{H}_{\alpha\alpha}$ ), 2.33–2.47 (m, 1H), 3.69 (s, 3H;  $\text{OCH}_3$ ), 4.61 (mc, 1H;  $\text{H}_{\text{olef.}}$ ), 4.71 (mc, 1H;  $\text{H}_{\text{olef.}}$ ).
- [11] Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53079, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] a) O. P. Vig, K. L. Matta, G. Singh, I. Raj, *J. Indian Chem. Soc.* 43 (1966) 605; b) O. P. Vig, G. Singh, O. P. Chugh, K. L. Matta, *Indian J. Chem.* 7 (1969) 434.

## NEUE BÜCHER

**Biotechnologie. Grundlagen und Verfahren.** Von H. Dellweg. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1987. XIII, 324 S., Broschur, DM 78.00. – ISBN 3-527-26533-3

Durch die Fortschritte der Mikrobiologie, Naturstoffchemie, Molekularbiologie und Genetik sowie die Erfahrungen mit der Antibiotikaherstellung setzte in den letzten Jahren eine rasche Entwicklung der Biotechnologie ein. Biokatalytische Umsetzungen münden in technische Verfahren nach den Regeln der Technischen Chemie und der Verfahrenstechnik. Die rasche Entwicklung und die große Komplexität moderner Biotechnologie findet Ausdruck in der Fülle an Literatur, die dieses Thema aus den verschiedensten Blickwinkeln beschreibt. Das vorliegende Buch behandelt dieses komplexe Thema; der Untertitel „Grundlagen und Verfahren“ verspricht Einstieg und Überblick zugleich.

Im Einleitungskapitel werden Marktvolumen und Herstellungsverfahren für die wichtigsten Produktgruppen sowie die wesentlichen Voraussetzungen für die Versorgung und das Wachstum von Mikroorganismen zusammengefaßt. Dabei wird kurz, aber sorgfältig formuliert, das Prinzip der Gärung, der Atmung und der „anaeroben Atmung“ abgehandelt und ein energetischer Vergleich von aerobem und anaerobem Stoffwechsel angestellt. In zwei Kapiteln folgen die verfahrenstechnischen Grundlagen von Fermentationen und die kinetischen Grundlagen für Wachstum und Produktbildung. Die Aufbereitung der Medien, die wichtigsten fermentationstechnischen Verfahren und vor allem wesentliche Gesichtspunkte für das „downstream processing“ werden hier besprochen. Nach diesem, wichtige allgemeine Grundlagen vermittelnden Teil widmen sich die weiteren Kapitel praxisorientierten Themen. Unter diesen finden sich z. B. Zellsubstanzbiosynthese, mikrobielle extrazelluläre Polysaccharide, primäre und sekundäre Biosyntheprodukte sowie Biotransformationen, aber auch technische Enzyme und Biokatalysatoren. Auf

die Immobilisierung von Enzymen und Mikroorganismen wird ebenfalls kurz eingegangen. Am Schluß wird relativ ausführlich eine Übersicht über die Abwasserreinigung und die Methangärung gegeben. Dieser letztlich streng am Produkt orientierte Aufbau ermöglicht, wenn auch nicht ganz ohne Wiederholungen, eine klare Gliederung. Zugleich vermittelt er die vielfältigen Aufgaben moderner Biotechnologie im Hinblick auf die Befriedigung unterschiedlichster Bedürfnisse einer wachsenden Erdbevölkerung.

Die einzelnen Kapitel haben den Charakter von ausformulierten Vorlesungsmanuskripten; sie sind flüssig geschrieben und einprägsam formuliert. Die zahlreichen Zeichnungen und Tabellen unterstützen und ergänzen den Text. In knapper klarer Form wird das Wesentliche herausgearbeitet, die dabei zum Verständnis erforderlichen theoretischen Details werden an geeigneter Stelle gebracht. Wer eine weitere Vertiefung des Stoffs wünscht, dem sind 191 Literaturzitate, die meist auf Übersichtsarbeiten verweisen, an die Hand gegeben. Das Buch bietet eine dichte, aber übersichtliche Darstellung der naturwissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Zusammenhänge, die das Buch für Studenten und jeden, der einen Einstieg in die Biotechnologie sucht, sehr nützlich macht. Allerdings wird vom Autor bewußt ein rasch wachsendes Teilgebiet der modernen Biotechnologie nicht behandelt; es wird ausschließlich ein Überblick über die klassische Biotechnologie gegeben. Auf gentechnische Produkte wie Insulin, monoklonale Antikörper, Impfstoffe, Peptid-Hormone etc. wird nicht eingegangen. Das Ergebnis rechtfertigt jedoch die Begrenzung. – Biologen und Chemiker, die sich nicht in dieser Richtung spezialisiert haben, aber auch andere Naturwissenschaftler sowie Ingenieure dürften das Buch mit Gewinn lesen.

Helmut Günther [NB 897]  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
der Technischen Universität München, Garching