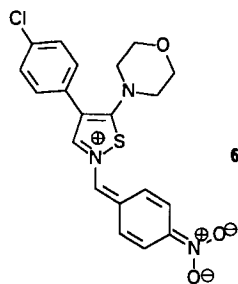
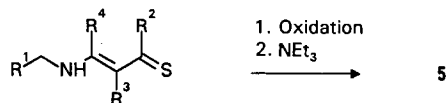


mit Triethylamin entsteht das Deprotonierungsprodukt **6** (Tabelle 2).



Da Alkylierungen an 1,2-Thiazolen nicht besonders glatt verlaufen, wurden die 1,2-Thiazoliumsalze **1** durch oxidative Cyclisierung^[9] von Enaminothiocarbonylverbindungen **7** gewonnen^[10]. Eine weitere Variation der Substituenten R²–R⁴ über die in Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen hinaus ist ausgehend von den entsprechenden Vorstufen **7** möglich. Die Ringtransformation zu den Pyrrol-2-carbonsäurederivaten **5** läßt sich ohne Ausbeuteverluste häufig in einfacher Weise mit der Darstellung der Ausgangsprodukte **1** im Eintopfverfahren verbinden (Variante B).



7, R¹ = CO₂Alkyl, CN

Bei der hier vorgestellten Ringtransformation unter Schwefelextrusion handelt es sich um ein verallgemeinerungsfähiges Prinzip zur Darstellung von Hetarylcarbonsäureestern und Hetarylcarbonitrilen. Beispielsweise zeigen erste Untersuchungen mit 2-Alkoxycarbonylmethyl-1,2,4-thiadiazoliumsalzen und 2-Cyanmethyl-1,2,4-thiadiazol-

iumsalzen, daß in analoger Weise Imidazol-2-carbonsäurederivate synthetisiert werden können.

Arbeitsvorschriften

Variante A: Zu einer Lösung von 10 mmol des 1,2-Thiazoliumsalzes **1** in 50 mL Methanol werden unter Rühren 12 mmol Triethylamin in 5 mL Methanol getropft. Die Lösung wird kurz zum Sieden oder 5 min unter Rückfluß (**1a** und **1b**) erhitzt. Bei Abkühlung ausfallende Pyrrole **5** werden durch Lösen in Methylenchlorid vom Schwefel abgetrennt und umkristallisiert, ansonsten erfolgt die Reindarstellung durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Laufmittel *n*-Hexan/Essigsäureethylester).

Variante B: 10 mmol der Enaminothiocarbonylverbindung **7** werden unter Zusatz von 10 mmol Triethylamin mit 10 mmol Iod (**6i**, **6j**) oder Brom (**6d**, **6h**) oder mit 11 mmol H₂O₂ (**6k**) in 50 mL Ethanol, Chloroform oder Methanol oxidiert. Nach vollständiger Oxidation werden 12 mmol Triethylamin in 5 mL Methanol zugetropft und unter Rühren kurz zum Sieden erhitzt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei Variante A.

Eingegangen am 21. Dezember 1992 [Z 5765]

- [1] J. Liebscher, A. Knoll, A. Rolfs, A. Ushmajew, D. Lohmann, G. Faust, E. Morgenstern, P. Scharfenberg: „3-Aminopyrrole, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung als Arzneimittel“; EP-OS 0431 371 (12. Juni 1991); *Chem. Abstr.* **1991**, 115, 92063s.
- [2] J. B. Doherty, M. N. Chang, C. P. Dorn: „Nonsteroidal compounds as antiinflammatory and analgesic agents“; EP-OS 72 013 (16. Februar 1983); *Chem. Abstr.* **1983**, 99, 22311y.
- [3] G. G. Massaroli: „Pyrrol-3-carboxylic acids with central analgesic activity“; DE 3415 321 (23. Mai 1985); *Chem. Abstr.* **1986**, 104, 19507h.
- [4] N. Ono, K. Sugii, T. Ogawa, *Chem. Express* **1991**, 11, 6, 869–872.
- [5] A. Gossauer, W. Hirsch, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1496–1513.
- [6] E. A. Meade, L. B. Townsend, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **1991**, 111–114.
- [7] G. P. Bean in *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, Vol. 48, Part 1 (Hrsg.: R. A. Jones), Wiley, New York, **1990**, S. 107–159, 241–252.
- [8] R. R. Schmidt, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 603–638; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 581.
- [9] D. L. Pain, B. J. Peart, K. R. H. Wooldridge in *Comprehensive Heterocyclic Chemistry*, Vol. 6 (Hrsg.: K. T. Potts), Pergamon, **1984**, S. 166.
- [10] Die Verbindungen **7** wurden durch Umsetzung von Glycinestern mit 3-Aminothioacrylsäureamiden (J. Liebscher, B. Abegaz, *Synthesis* **1982**, 9, 769–771), mit 1,2-Dithioliumsalzen (G. Duguay, C. Metayer, H. Quiniou, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 2853), mit α -Mercapto- α' -formylstilben (M. Pulst, S. Steingruber, E. Kleinpeter, *Z. Chem.* **1977**, 17, 93–94), mit (2-Chlorvinyl)methylenammoniumsalzen (J. Liebscher, H. Hartmann, *ibid.* **1974**, 14, 189–190), mit 3-Hydroxy-thioacrylsäureamiden (J. Goerdeler, A. Laqua, C. Lindner, *Chem. Ber.* **1974**, 107, 3518–3532) und über die Reaktion von Enaminen mit Phenylisothiocyanaten (J. Goerdeler, A. Laqua, C. Lindner, *ibid.* **1974**, 107, 3518–3532) dargestellt.
- [11] K. W. Law, T.-F. Lai, M. P. Sammes, A. R. Katrizky, T. C. W. Mak, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1984**, 111–118.

BÜCHER

Diese Rubrik enthält Buchbesprechungen und Hinweise auf neue Bücher. Buchbesprechungen werden auf Einladung der Redaktion geschrieben. Vorschläge für zu besprechende Bücher und für Rezensenten sind willkommen. Verlage sollten Buchankündigungen oder (besser) Bücher an den Buchredakteur Dr. Gerhard Karger, Redaktion Angewandte Chemie, Postfach 101161, W-69451 Weinheim, Bundesrepublik Deutschland, senden. Die Redaktion behält sich bei der Besprechung von Büchern, die unverlangt zur Rezension eingehen, eine Auswahl vor. Nicht rezensierte Bücher werden nicht zurückgesandt.

Buchbesprechungen

Biochemie. Von D. Voet und J. G. Voet. Übersetzungsherausgeber: A. Maelicke und W. Müller-Esterl. VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1992. XVIII, 1237 S., geb. 138.00 DM. – ISBN 3-527-28242-4

„Was man schwarz auf weiß – oder sogar farbig – besitzt, kann man getrost nach Hause tragen“: Das fast 3 kg schwere Objekt ist äußerlich ansprechend und wird wohl viele Freunde gewinnen. Wie im Geleitwort des Nobelpreisträgers Robert Huber angesprochen, ist besonders die graphische Präsentation der Strukturen, der Reaktionsmechanismen und der molekularen Stammbäume unter Verwendung von viel Farbe ein lobenswerter Aspekt dieses Buches.

Die Mammutaufgabe der Übersetzung eines 1200seitigen Buches ist über alles gesehen gut gelungen, wenn auch manche Passagen im Deutschen gedreht oder hölzern wirken. Das Gesamtkonzept des Buchs ist durchaus positiv zu sehen. Jedoch sind die Bedürfnisse der Chemie- und Biologiestudenten anders als die der Medizin- und Pharmaziestudenten. Der eine wird nicht alles finden, was ihn interessiert, der andere könnte dagegen von der Fülle des angebotenen Materials überwältigt werden – aber allen kann man es bekanntlich nicht recht machen.

Wie bei einer Übersetzung nicht anders zu erwarten, leidet mitunter die Aktualität; auf manchen Gebieten sind seit dem Schreiben des Originals vor sicherlich mehr als vier Jahren wichtige neue Erkenntnisse hinzugekommen: Beispielsweise sind der Argininstoffwechsel und der Stoffwechselweg der Stickoxidbildung – beide medizinisch sehr wichtig – seit etwa fünf Jahren so weit aufgeklärt, daß sie in einem solchen Lehrbuch behandelt werden müßten. Ähnliches könnte über modifizierte Lipoproteine und manche molekularbiologischen Themen gesagt werden.

Wie bei allen Erstauflagen sind Fehler zu beklagen, zum Teil scheinen sie sogar aus der englischen Version mitgeschleppt worden zu sein. Die Reaktion der Glutathion-Peroxidase in Abbildung 24–34 ist falsch, die Rolle des Glutamins als Verbindungsglied zwischen Aminosäurestoffwechsel und Citratcyclus geht unter (Abb. 24.8). Deutsche Namen wurden mit den amerikanischen Druckfehlern übernommen, z.B. derjenige von Otto Wieland. Wie von R. Huber im Vorwort angemerkt, hätte das Buch an der einen oder anderen Stelle noch etwas mehr „europäisiert“ werden können, und auf viele der älteren amerikanischen Literaturzitate, die dem deutschen Studenten manchmal schwer zugänglich sind, hätte man verzichten können.

Trotz der etwas kritischen Bemerkungen macht der „Voet“ doch einen über alles frischen Eindruck, und die Lektüre ist äußerst anregend. Die angelsächsische Didaktik besticht einmal mehr durch ihre Flexibilität und Bildhaftigkeit. Es macht Spaß, dieses Buch zu lesen. Möge rasch eine zweite Auflage nötig werden, damit die in einer Erstauflage kaum zu vermeidenden Fehler korrigiert werden können.

Helmut Sies

Institut für Physiologische Chemie
der Universität Düsseldorf

Chemistry of the Solid-Water Interface. Processes at the Mineral-Water and Particle-Water Interface in Natural Systems. Von *W. Stumm*. Wiley, Chichester, 1992. X, 428 S., Broschur 32.50 £. – ISBN 0-471-57672-7

Die Verteilung und Umsetzungen von Gewässerinhaltsstoffen werden maßgeblich von den Prozessen an den Wasser-Feststoff-Grenzflächen beeinflusst. Damit ist das Verstehen von Grenzflächenreaktionen zu einer der großen Herausforderungen an die moderne Chemie und ihre Nachbardisziplinen geworden. Wenn es sich zudem um die Paarung mit ökologischen Aspekten handelt, stehen wir mit ihrer Ergründung vor einer der attraktivsten Aufgaben des Wasserfachs. Werner Stumm – einer der großen Pioniere der systematischen Gewässerforschung – hat einen Beitrag zur Lösung dieser Aufgabe geleistet.

Auf der Basis einer physikalisch-chemischen Betrachtungsweise und unter Nutzung des derzeitigen Standes der Wissenschaft ist ein Lehrbuch entstanden, das Wasserchemiker ebenso anspricht wie Geochemiker, Chemieingenieure und andere an aquatischen Systemen Interessierte. Wo liegen die Schwerpunkte? Bereits in der Einleitung werden Adsorp-

tion, Oberflächenkomplexierung und Kolloide in den Brennpunkt gerückt. Es folgt ein Exkurs über die Koordinationschemie an Oberflächen von Oxiden mit Inner- und Außersphärenkomplexen sowie über den Bereich der Oberflächenladung mit der beeindruckenden, auch auf dem Buchumschlag gezeigten Scanning-Tunnelling-Microscope-Aufnahme einer Bleisulfid-Oberfläche.

Im Kapitel über Adsorption werden synthetische, oberflächenaktive Stoffe aus Waschmitteln sowie Huminstoffe, jene unzureichend identifizierbaren, aber höchst gewässerrelevanten Substanzen, behandelt. Kinetik und Reversibilität der Prozesse gehören zum modernen Ansatz der Betrachtung. Oberflächenkontrollierten Lösungsvorgängen als Grundlage von Verwitterungsprozessen wird anhand von Fallstudien nachgegangen, und die Keimbildung und Löslichkeit von Kleinstteilchen werden erörtert. Beim wichtigen Thema der Stabilität kolloidaler Systeme geht der Autor detailliert auf die Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen ein. Ein relativ knapp verfaßtes Kapitel über Reaktivität und Löslichkeit von Carbonaten vermittelt dagegen den Eindruck, daß dieses klassische Thema ohnehin schon allgemein bekannt sein sollte. Bei den Redoxprozessen schieben sich die Vanadatspezies als Außenseiter in die Reihe der gesetzten Stammfavoriten wie Eisen und Mangan.

Den Abschluß bilden zwei Kapitel, die aus der Feder von Mitarbeiterinnen Stumms stammen. Sie haben sich mit der heterogenen Photochemie (B. Sulberger) und dem Spurenelementregime in Oberflächenwässern (L. Sigg) auseinandergesetzt. Beide Beiträge gehen von den theoretischen Grundlagen aus und münden schließlich in Beispielen, die sich von der Bedeutung in der Praxis ableiten. Wen würde es wundern, dem Eisen als Hauptakteur hier wieder zu begegnen?

Die den elf Kapiteln zugeordnete Literatur ist ausreichend repräsentativ. Zahlreiche schematische Darstellungen erleichtern das Verdauen der teilweise nicht gerade leichten Kost. Der didaktische Wert des Buches liegt im gelungenen Versuch, von den einfachen Zusammenhängen über komplexere Wege bis in den Anwendungsbereich vorzustoßen. Kapitelspezifische Anhänge mit Vertiefungen, typischen Fallbeispielen sowie Übungsaufgaben unterstreichen den Lehrbuchcharakter. Schade, daß dieser lobenswerte Ansatz nur in den ersten Kapiteln konsequent verwirklicht wurde. Auch würden Studierende die Lösungen der teils anspruchsvollen Aufgaben sicher dankbar annehmen und sinnvoll nutzen können. Zunächst ist das solide aufgebaute und ansprechend gestaltete Werk aber ohne diese Hilfe durchzuarbeiten. Es wird sich rasch einen Platz am Schreibtisch des im Wasserfach Lehrenden und mit heterogenen aquatischen Systemen Arbeitenden erobern.

Fritz H. Frimmel

Institut für Wasserchemie
der Universität Karlsruhe

Cytochromes c. Evolutionary, Structural, and Physicochemical Aspects. (Reihe: Springer Series in Molecular Biology.) Von *G. R. Moore* und *G. W. Pettigrew*. Springer, Berlin, 1990. XVI, 478 S., geb. 168.00 DM. – ISBN 3-540-50852-X

Mit dem obengenannten Buch legen Moore und Pettigrew eine zweite Monographie zum Thema Cytochrom c vor. Die erste, „Cytochromes c. Biological Aspects“, erschien 1987 in der gleichen Serie. Obwohl Cytochrom c nur eines von vielen, funktionell teilweise wichtigeren Hämproteinen des Energiemetabolismus ist, werden hier exemplarisch die zahlreichen physikalischen Methoden zur Analyse von Struktur und Funktion der Hämproteine vorgestellt. Sehr detailliert