

langsam, die Acetoinbildung nicht. Eine weitere Stütze für die Übernahme des nicht protonierten Acetaldehyd-Restes ist die Nichtabblösung des Hydroxymethyl-Restes nach Decarboxylierung von Glyoxylat^[2], denn beim Fehlen der Methylgruppe haben Protonen aus dem Medium leichter Zutritt und können das α -Carbanion absättigen, bevor die 4'-NH₂-Gruppe angreift.

Zur weiteren Klärung wurden Untersuchungen über die Struktur des Proteins begonnen. Hefe-Pyruvat-Decarboxylase hat ein Molekulargewicht von ca. 170 000^[4] und besitzt vier Bindungsstellen für TPP und Mg²⁺, von denen drei fest, eine nur locker binden^[4]. In 6 M Guanidin-HCl entstehen zwei Untereinheiten, die auch in Gegenwart von 10 mM Mercaptoäthanol nicht weiter gespalten werden. Das Protein ist reich an lipophilen und allen aromatischen Aminosäuren sowie Prolin, dagegen recht arm an Cystein. TPP und Mg²⁺ bilden mit ihm reversibel und unabhängig voneinander an verschiedenen Stellen Salze mit Michaelis-Menten-Charakteristik^[2]. Bei Besetzung mit beiden und pH = 6,8 erfolgt unter Konformationsänderung des Proteins „Einrasten“^[2] zum stabilen ternären Komplex des Holoenzym. Die Konformationsänderung ist meßbar an einer geringen Abnahme der Extinktionen um 190 nm und 280 nm, der spezifischen Drehung und des Moffit-Parameters b₀ sowie einer entsprechenden Änderung des Circular dichroismus. Der pauschal erchenbare α -Helix-Gehalt erhöht sich von 23–25% auf ca.

[4] J. Ullrich, J. H. Wittorf u. C. J. Gubler, Biochim. biophysica Acta 113, 595 (1966).

27%. Die vorwiegend vom Tryptophan herrührende Fluoreszenz des Proteins wird teilweise gelöscht, wohl infolge Wechselwirkung eines Teils der ca. 20 Tryptophangruppen im Pyruvat-Decarboxylase-Molekül mit TPP. Rekombiniert man statt mit TPP mit Thiochrompyrophosphat, so wird dessen Fluoreszenz stark erhöht^[5]. 2-Toluidinyl-naphthalin-6-sulfonat, ein nur in lipophiler Umgebung stark fluoreszierender Farbstoff, der sich an ausreichend große lipophile Bereiche von Proteinen anlagert^[6], wird aus seiner Bindung an Apo-Pyruvat-Decarboxylase durch TPP und Mg²⁺ zur Hälfte irreversibel verdrängt. TPP oder Mg²⁺ allein sind unwirksam. Die andere Hälfte wirkt als kompetitiver Inhibitor für die Pyruvat-Decarboxylierung. Beide „Sorten“ Toluidinyl-naphthalinsulfonat befinden sich also im aktiven Zentrum oder in seiner größten Nähe. Sonst gibt es anscheinend keine genügend großen lipophilen Bereiche an der Oberfläche des Enzyms. Offenbar sitzt das TPP in einer lipophilen Tasche, die sich beim Einrasten zum ternären Komplex bildet (vgl. [2]). Auch ihr Eingang und ihre nächste Umgebung scheinen lipophil. Damit ist eine wichtige Voraussetzung für ein direktes Weiterreagieren des α -Carbanions erfüllt, nämlich behinderter Zutritt von Protonen aus dem Medium, solange das Coenzym mit Substrat besetzt ist.

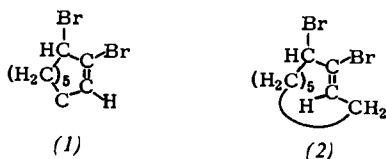
[Colloquium im Max-Planck-Institut für Ernährungsphysiologie, am 14. Oktober 1968 in Dortmund] [VB 175 IE]

[5] J. H. Wittorf u. C. J. Gubler, persönliche Mitteilung 1968.

[6] W. O. McClure u. G. M. Edelman, Biochemistry 5, 1908 (1966); 6, 559, 567 (1967).

RUNDSCHAU

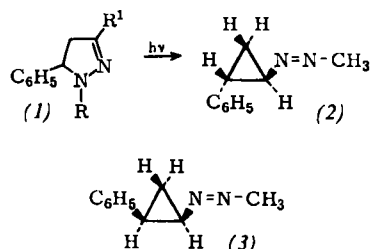
cis- und *trans*-2,3-Dibromcyclohexen (1) bzw. (2) erhielten D. K. Wedegaertner und M. J. Millam bei der Anlagerung von einem mol Brom an 1,2-Cyclohexadien in CCl₄. In der Mischung von ca. 40% (1) und ca. 60% (2) konnte gaschromatographisch nur das Isomere (2) stark angereichert werden. Die Strukturen wurden aufgrund des NMR-Spektrums zugeordnet. Es wird keine Allylkopplung beobachtet; offenbar bevorzugen beide Isomeren Konformationen, in denen



die C–H-Bindung des Methinkohlenstoffatoms und die Ebene der Doppelbindung einen Winkel nahe 0 oder 180° bilden. (1) und (2) wandeln sich bei Raumtemperatur nicht ineinander um. / J. org. Chemistry 33, 3943 (1968) / –Kr.

[Rd 946]

Photoreaktionen von 5-Phenylpyrazolinen untersuchten H. J. Rosenkranz und H. Schmid. Bei Bestrahlung von (1), R = CH₃, R¹ = H, in Benzol mit einem Hg-Hochdruckstrahler

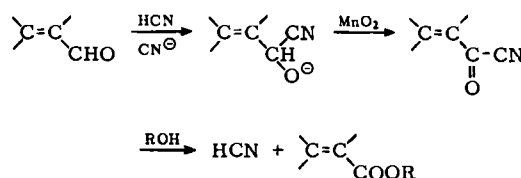


entstehen u. a. *trans*- und *cis*-1-Methylazo-2-phenylcyclopropan (2) bzw. (3), die beim Erhitzen wieder die Ausgangsverbindung zurückbilden. (1), R = R¹ = H, liefert analog *trans*-

und *cis*-1-Methylazo-1-methyl-2-phenylcyclopropan, während aus (1), R = R¹ = H, Benz- und Cinnamaldazin sowie das gemischte Aldazin gebildet werden. / Helv. chim. Acta 51, 1628 (1968) / –Ma.

[Rd 950]

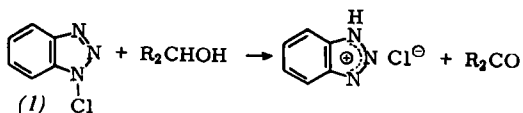
Neue Methoden zur Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren und Estern beschreiben E. J. Corey, N. W. Gilman und B. E. Ganem. Aktives MnO₂ oxidiert konjugiert ungesättigte Aldehyde in Gegenwart von HCN, CN[–] und Methanol zu Carbonsäuremethylestern. Die Reaktion wird z. B. in Essigsäure in Gegenwart von NaCN bei 20–25°C durchgeführt.



Beispiele: Benzaldehyd, Zimtaldehyd, Furfurol, Geranial, Farnesal → Carbonsäureester, > 95, > 95, > 95, 85–95, 95% Ausbeute. Die Reaktion verläuft ohne *cis-trans*-Isomerisierung der α,β -Doppelbindung. Gesättigte Aldehyde werden unter gleichen Bedingungen nicht in die Ester umgewandelt. AgO gibt, auch aus ungesättigten Aldehyden, nur die Carbonsäuren. / J. Amer. chem. Soc. 90, 5616 (1968) / –Ma.

[Rd 949]

1-Chlorbenzotriazol (1), ein neues Oxidationsmittel, beschreiben C. W. Rees und R. C. Storr. (1), Fp = 105–106°C, das durch Zugabe von wäbrigem Na-Hypochlorit zu Benzotriazol in 50-proz. Essigsäure mit 90% Ausbeute erhalten wird, oxidiert z. B. Alkohole zu Aldehyden oder Ketonen sowie Hydrazoverbindungen zu Azoverbindungen. Die Oxidationen verlaufen unter milden Bedingungen mit hohen Ausbeuten. Das Reagens wird hierbei in Benzotriazolium-



chlorid übergeführt. (1) oxidiert 1-Aminobenzotriazol zu Dehydrobenzol, während 2-Aminobenzotriazol in *cis,cis*-1,4-Dicyan-1,3-butadien umgewandelt wird. / Chem. Commun. 1968, 1305 / -Ma. [Rd 948]

Die Abtrennung der Seltenen Erden aus keramischen Kernbrennstoffen durch selektive Jodierung schlagen B. Amecke und H. L. Scherff vor. Die Reaktion von MO_2 bzw. M_2O_3 mit Kohlenstoff und Jod zu Tetra- bzw. Trijodiden und Kohlenmonoxid ist bei Uran und Thorium unterhalb 1500 °K thermodynamisch nicht möglich, wohl aber bei den Seltenen Er-

den bis zum Dysprosium, die bei der Kernspaltung entstehen. Setzt man die Oxide der Seltenen Erden in inniger Mischung mit Kohlenstoff (hergestellt durch Verkohlung eines Gemisches von Zucker und Oxid) mit Jod um, das durch einen Argonstrom transportiert wird, so beginnt die Reaktion bei 700 °C; mit zunehmender Temperatur steigt die Ausbeute an Jodid auf z. B. 30–45 % nach 14 Std. bei 1100 °C. Aus einem Mischoxid aus 90 % UO_2 und je 5 % La_2O_3 und CeO_2 , das weitgehend einem abgebrannten Kernbrennstoff entspricht, konnten nach 55 Std. Reaktionsdauer bei 1100 °C bis zu 77 % der Seltenen Erden als Jodide abgetrieben werden, während Uranoxid nicht reagierte. Die Ausbeute steigt zwischen 4 und 25 Torr dem Jodpartialdruck proportional an, bei höheren Drucken langsamer. Daraus ist zu schließen, daß bei niedrigen Partialdrucken die Jodidbildung geschwindigkeitsbestimmend ist, bei höheren Drucken die Diffusion der Seltenen Erden im Mischoxid. / Radiochim. Acta 9, 169 (1968) / -Hz. [Rd 952]

LITERATUR

Taschenbuch für Chemiker und Physiker (D'Ans/Lax), Band 1: Makroskopische physikalisch-chemische Eigenschaften. Herausgeg. von E. Lax unter Mitarbeit von C. Synowietz. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1967. 3., völlig neu bearb. Aufl., XVI, 1522 S., geb. DM 68.- / US \$ 17.00.

Der „D'Ans-Lax“, jedem Chemiker wohl bekannt, erscheint in der dritten Auflage erstmals nicht mehr als ein Handbuch, sondern in drei Bänden, von denen jetzt – nach der Auslieferung des Bandes 2 im Jahr 1964 – Band 1 vorliegt. Enthält Band 2 alle für den Chemiker wichtigen Daten über organische Verbindungen, so ist Band 1 der Tabellierung makroskopischer physikalisch-chemischer Eigenschaften gewidmet. (Band 3, der sich offenbar vor allem an den Physiker wendet, ist in Vorbereitung.)

Der erste Band des Werkes ist in sieben Kapitel eingeteilt, von denen das erste einen Überblick über die Maßsysteme, Einheiten und Maßgrößen für makroskopische Eigenschaften und atomare Größen gibt. Hier findet der Benutzer die Symbole, die in den anschließenden Kapiteln verwendet werden. Im zweiten Kapitel stehen Tabellen, die verschiedene makroskopische Eigenschaften des gleichen Stoffes zusammenfassen, wobei das Schwergewicht bei den mechanischen Eigenschaften liegt. Es folgen Tabellen über mechanisch-thermische Eigenschaften und Gleichgewichte homogener (Kapitel 3) und heterogener Systeme (Kapitel 4). Die Grenzflächeneigenschaften bilden den Inhalt von Kapitel 5, während im Kapitel 6 die thermodynamischen Eigenschaften der Elemente und Verbindungen als Funktionen von Temperatur, Druck und Zusammensetzung behandelt werden. Den Schluß bilden im Kapitel 7 Angaben über Viskosität, Diffusion, Wärmeleitvermögen und Kinetik chemischer Systeme.

Mit seinen insgesamt etwas mehr als 1500 Seiten im Format 8° bietet dieser Band alle wünschenswerten Informationen zum jeweiligen Thema. Er bietet sie in einer klaren und übersichtlichen Weise, die man nicht anders denn als beispielhaft bezeichnen kann. Stets sind zu jedem Meßwert die Einheiten angegeben, und für jedes in einer Tabelle oder Gleichung verwendete Symbol findet der Benutzer ohne langes Suchen die Erklärung. Es wäre erfreulich, wenn das Beispiel dieses Bandes für tabellarische Darstellungen, gleich welcher Art und wo gedruckt, Schule machen würde.

H. Grunewald [NB 767]

Dictionary of Organic Compounds, Third Supplement. Von R. Stevens. Eyre and Spottiswoode, London 1967. 4. Aufl., 280 S., Ln. £ 10.00.

1965 erschien in fünf Bänden die vierte Auflage des „Dictionary of Organic Compounds“. Um dieses Werk nicht veralten zu lassen, wird jedes Jahr ein Ergänzungsband heraus-

gegeben, der die neuere Literatur berücksichtigt und in früheren Bänden festgestellte Fehler und Auslassungen korrigiert. Es liegt jetzt der dritte Ergänzungsband vor, dessen Einträge zum größten Teil auf Arbeiten zurückgehen, die 1966 erschienen. In ihrer Anordnung folgen die Angaben dem bewährten Schema des Hauptwerkes. Nachträge und Ergänzungen zu Stichworten, die bereits im Hauptwerk enthalten sind, wurden durch einen Stern gekennzeichnet. Erfolgreich ist die große Zahl sorgfältig gedruckter Strukturformeln, in denen, wenn bekannt, stets auch die Stereochemie berücksichtigt ist. Soweit zugänglich, findet man für die aufgenommenen Substanzen die nach den Regeln der systematischen Nomenklatur gebildeten Namen. Ihnen folgen Angaben über die wichtigsten physikalisch-chemischen Eigenschaften sowie Literaturzitate, die hauptsächlich auf präparative Arbeiten, aber auch auf Beiträge verweisen, in denen über Spektraldaten, Strukturuntersuchungen, isotopenmarkierte Derivate usw. berichtet wird. Für die Bibliothek des Organikers ist das „Dictionary of Organic Compounds“ gerade durch die jährlich erscheinenden Ergänzungsbände ein nützliches Werk, das stets auf dem neuesten Stand bleibt.

H. Grunewald [NB 772]

Advances in Free-Radical Chemistry. Vol. 2. Herausgeg. von G. H. Williams. Academic Press-Logos Press, London-New York 1967. 1. Aufl., X, 274 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 14.00.

Die Aufgabe von Fortschrittsberichten ist es, Querbeziehungen herzustellen und Autoren verschiedener Arbeitsrichtungen zu einem übergeordneten Thema zu Wort kommen zu lassen. Der 2. Band der „Advances in Free-Radical Chemistry“^[1] erfüllt diese Forderung vortrefflich, denn neben Themen der reinen organischen Chemie wird über Radikale in der anorganischen und makromolekularen Chemie zusammenfassend berichtet.

Friswell und Gownlock runden das in Band 1 begonnene, in der Literatur sonst kaum zu findende Thema „H- und alkylhaltige anorganische Radikale“ ab. Durch diesen Bericht sollten viele neue Untersuchungen angeregt werden; die systematische Bearbeitung steht erst am Anfang. Ein Altmeister der Radikalchemie, D. H. Hey, liefert einen souveränen Bericht über die gut untersuchten radikalischen Arylierungen von Aromaten. R. A. Abramovitch faßt das schwierige Gebiet intramolekularer aromatischer Substitutionen unter mechanistischen Gesichtspunkten ausgezeichnet zusammen. Wichtige Arbeiten erschienen nach Fertigstellung des Manuskripts (T. Cohen, 1968), die mechanistischen Schlüsse sind oft noch wenig gesichert, radikalische 1,2-Arylwanderungen hätten berücksichtigt werden müssen.

[1] Vgl. Angew. Chem. 79, 427 (1967).