

Tabelle 1. Bedingungen, Ausbeuten und Umsätze der Synthesen der Pyrimidin-Derivate (2) in 1,2-Dichlorethan.

Edukt (1) [a]	Katalysator [b]	t [h]	Ausb. an (2) [%] [c]
(a)	Ni(acac) <sub>2</sub>	24	78 (100)
		140	100 (100)
(a)	Cu(acac) <sub>2</sub>	24	58 (100)
		288	100 (100)
(b)	Cu(acac) <sub>2</sub>	288	20 (44)
		288	41 (49)
(c)	Ni(acac) <sub>2</sub>	288	22

[a] 0.35 mol L<sup>-1</sup>; [(CN)<sub>2</sub>] 0.40 mol L<sup>-1</sup>. [b] 1.2 · 10<sup>-3</sup> mol L<sup>-1</sup>. [c] Isoliertes Produkt. In Klammern: Ausbeute, bezogen auf umgesetztes Edukt.

Die neuen Pyrimidin-Derivate sind durch Elementaranalyse, NMR-, IR- und UV/VIS-Spektren sowie ein Massenspektrum charakterisiert. Für (2a) und (2b) konnte die Struktur auch durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt werden.

(1b) und (1c) cyclisieren mit Dicyan in Gegenwart von Cu- und Ni-Komplexen langsamer und weniger selektiv als (1a) (Tabelle 1). Ist die Ausbeute an (2), bezogen auf eingesetztes Edukt, in Gegenwart von Ni(acac)<sub>2</sub> höher als bei Cu(acac)<sub>2</sub>, so ist sie, bezogen auf umgesetztes Edukt etwa gleich groß. Um hohe Ausbeuten an Pyrimidinen zu erhalten, sind also lange Reaktionszeiten nötig.

(2a) bildet sich besonders rasch (80% Umsatz nach 1 h) bei folgenden Konzentrationen: 2 mmol Cu(acac)<sub>2</sub> in 20 mL 1,2-Dichlorethan, 0.30 mol L<sup>-1</sup> Hacac und 0.80 mol L<sup>-1</sup> (CN)<sub>2</sub>; es muß kräftig gerührt und die Reaktion nach

1 h abgebrochen werden, weil sonst eine Nachfällung von grünem Bis[1-cyan-2-(1-iminoethyl)-1,3-butandionato]kupfer das Produkt (2a) verunreinigt.

Die katalytische Pyrimidin-Synthese verläuft zweistufig: Auf die basekatalysierte Addition von Dicyan an die 1,3-Dicarbonylverbindungen<sup>[3]</sup>, die auch bei Malonsäureestern durchführbar ist, folgt nur dann die metallkatalysierte Cyclisierung, wenn im Substrat mindestens eine Keto-Funktion vorhanden ist.

#### Arbeitsvorschrift

(2b): 10 mg Ni(acac)<sub>2</sub> werden in 40 mL einer standardisierten<sup>[4]</sup> 0.6 M Lösung von Dicyan in 1,2-Dichlorethan unter Röhren gelöst. Zu der orangefarbenen Lösung werden 2.5 mL (19.2 mmol) (1b) pipettiert. Langsames Rühren (ca. 100 U/min) bei 20°C liefert nach 12 d einen gelben Niederschlag; er wird von der überstehenden dunkelroten Lösung abfiltriert, zweimal mit 10 mL 1,2-Dichlorethan gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 1.5 g gelbes Pulver, 41%, bez. auf (1b). Umkristallisieren aus 100 mL heißem 1,2-Dichlorethan liefert 1.3 g analysenreines (2b). Fp = 206–208°C. IR (Nujol, cm<sup>-1</sup>): 3485, 3450, 3345, 3245 ( $\nu_{\text{NH}}$ ); 1740, 1705, 1680, 1610 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ,  $\nu_{\text{C=C}}$ ,  $\nu_{\text{NH}}$ ).

Eingegangen am 24. März 1981 [Z 907]

- [1] R. Fusco, V. Rosnati, G. Bianchetti: Chimica Organica, Vol. 2, Guadagni, Milano 1975, S. 557.
- [2] B. Corain, C. Crotti, A. Del Pra, F. Filira, G. Zanotti, Inorg. Chem. 20, 2044 (1981).
- [3] W. Traube, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 31, 2938 (1898).
- [4] B. Corain, M. Basato, G. Bontempelli, Anal. Chem. 53, 124 (1981).

## NEUE BÜCHER

**Comprehensive Biochemistry.** Von M. Florkin und E. H. Stotz. Section VI: A History of Biochemistry, Part V: The Unravelling of Biosynthetic Pathways. Vol. 33A. XX, 433 S., 45 Abb.; Vol. 33B, XIX, 320 S., 30 Abb., Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam 1979. Vol. 33A, geb. 140.00 dfl; Vol. 33B, geb. 108.00 dfl.

Das Monumentalwerk<sup>[1]</sup> – selbst schon nahezu historisch geworden – nähert sich erklärtermaßen nach mehr als 15 Jahren seinem Ende. Einen alle Entwicklung nochmals krönend zusammenfassenden historischen Abschluß sollte die breitangelegte Geschichte der Biochemie bilden. Sie wird – und so das ganze Werk – Torso bleiben: Professor Florkin ist, kurz nachdem diese beiden Bände erschienen sind, gestorben; und ob das wohl gesammelte Material für den letzten Band, die physiologischen und biologischen Vorstellungen über den Ursprung des Lebens enthaltend, ohne die erfahrene und ordnend-treibende Kraft des Erzählers dieses gigantischen Unternehmens von fremder Hand in der angestrebten Weise zusammengestellt werden kann, erscheint mir fraglich, meint man doch bereits in diesem Teil eine steigende Unsicherheit und Unlust an der überwältigenden selbst-auferlegten Aufgabe zu spüren. Weitausgehend, doch mehr additiv als zu einem Ganzen zusammenschauend, wird berichtet, wie und durch wen die heute gültigen Kenntnisse über die Biosyntheseschritte und -ketten zustandegekommen sind, die zu den Zellbau-

steinen führen. Im Gegensatz zu den vorangegangenen Bänden, in denen die Ursprünge der biochemischen Gedankenwelt aus Chemie und Biologie; die Entwicklung des Konzepts der Eingebundenheit zellulärer Reaktionen in die allgemeine physikalische Chemie; die Erforschung der Stoffwelt im Zusammensehen mit der Organischen Chemie dargestellt wurden und das Miterleben, die persönliche Kenntnis der Forscher und Umstände, der Kontroversen unter dem einigenden angestrebten Ziel, den Gang der Entwicklung plastisch machen, haben wir hier eine von den Kapitelüberschriften her gegliederte nüchterne Aufzählung des Geschehens bis etwa in die Mitte der sechziger Jahre. Es ist ein Lehrbuch des Intermediärstoffwechsels mit Betonung des Werdens der Methoden und Theoreme, nachdem der Griff ins Innere der Zelle durch die Verfahren zur Herstellung wirksamer Zellextrakte um die Jahrhundertwende gelungen war und die Grundlagen der Isolierung von Enzymen, ihrer Chemismen und Thermodynamik, am Beispiel der Glykolyse gelegt waren. Den Anfang machen die Energetik der Biosynthesen und die Aktivierung der Substrate durch Phosphate und Thiole. Im folgenden wird die – aufgrund simplifizierender Vorstellungen über den Einfluß des Massenwirkungsgesetzes auf Zellverhältnisse entdeckte und für wirksam gehaltene – Möglichkeit beschrieben, Peptide und Polysaccharide zu gewinnen, ohne daß auf den folgenschweren Trugschluß genügend hingewiesen würde und die nunmehr klargewordenen Konzepte der Regulation, der Kompartimentierung und der Umgehung energetisch ungünstiger Gleichge-

[\*] Vgl. Angew. Chem. 93, 717 (1981).

wichte durch Synthese labiler Zwischenverbindungen kritisch genug verarbeitet wären. Sodann folgen Alternativwege des Glucosestoffwechsels, die Photosynthese mit Andeutung des (wirklich „revolutionären“) Konzepts der Multienzymkomplexe, die Bildung von zusammengesetzten Kohlenhydraten, von Fettsäuren, Isoprenoiden, Tetrapyrrolen, Heterocyclen und Aminosäuren verschiedener Genealogie. Dies alles ist überlegt und überlegen, aber doch ein wenig matt und faktengeschwollen kompliziert, durchaus kompetent, oft aus einer distanzierten Perspektive der Verteilung von Verdienst und Priorität, die eine kritische Entrücktheit von der Geschichte Gunst und Haß und einen Abstand von den Dingen voraussetzt, wie sie dem Senior der vergleichend-biochemischen Forschung wohl ansteht. Und doch hat das Ganze eine gewisse Lustlosigkeit und Pflichtmäßigkeit, die bei der Lektüre als Geschichtsepis einer von Persönlichkeiten bestimmten heroischen Zeit der Biochemie enttäuscht. Es wird aber eindrücklich klar, daß die Erforschung biosynthetischer Stoffwechselwege für eine Generation eine der erfolgreichsten Domänen biochemischer Forschung war, ermöglicht durch die bei katabolen Reaktionen erworbene Methodik und die reduktionistischen Konzepte der Chemiker, die sich dem erfolgversprechenden Gebiet widmeten. Mediziner und Biologen hätten mit ihrer Tendenz zur Gesamtschau eine verschwommener konturierte Vorstellung der Details gegeben, aber frühzeitiger auf die Notwendigkeit der Regulation und Integration hingewiesen. Auch hier wird jedoch deutlich, daß nur das Wechselspiel aller Lebenswissenschaften ein der Wirklichkeit angennäheretes Abbild zu geben vermag. Illustriert wird die Aufzählung durch Porträts vieler der genannten Wissenschaftler, wodurch die Darstellung personengebundener, vielleicht nicht immer gerechter wird.

Mit diesen beiden Bänden ist die lange russischgrüne Reihe nicht nur um zwei schmucke und umfangreiche Teile vermehrt, sondern ist zu einem interessanten und unschätzbareren Geschichtswerk erweitert worden, auf dessen Abschluß wir nun wohl lange warten müssen. Denn, wer könnte Florkin, den Mitbegründer einer komparativen Biochemie, den das biologische Substrat ebenso interessierte wie das chemische Produkt, gerade in dem noch Ausstehenden ersetzen?

Es erübrigt sich fast, darauf hinzuweisen, daß die Bücher in Ausstattung und als Unternehmung dem Verlag alle Ehre machen, der allerdings dabei auf seine Kosten kommt, und daß sie jedem an Historie interessierten Naturwissenschaftler als Materialsammlung und für die eigene Urteilsbildung empfohlen seien.

*L. Jaenicke [NB 541]*

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 .

© Verlag Chemie GmbH, D-6940 Weinheim, 1981.

Printed in the Federal Republic of Germany.

Verantwortlich für den wissenschaftlichen Inhalt: O. Smekar, Weinheim.

Verlag Chemie GmbH (Geschäftsführer Dr. Helmut Grünwald) Pappelallee 3, D-6940 Weinheim, Telefon (06201) 602-1, Telex 465516 vchwh d. - Anzeigeneleitung: R. J. Roth, verantwortlich für den Anzeigenanteil: H. Both, 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-

Diese Rubrik enthält Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel. Photokopien der referierten Publikationen können bei der Technischen Informationsbibliothek, Am Welfengarten 1B, D-3000 Hannover 1, bestellt werden. Einen Schlüssel zu den abgekürzten Quellenangaben bietet der „Bibliographic Guide for Editors and Authors“, der vom Verlag Chemie bezogen werden kann.

**Solid State Reactions.** Von H. Schmalzried. Verlag Chemie, Weinheim 1981. 2. Aufl. X, 254 S., geb. DM 98.00. – ISBN 3-527-25872-8

**Biochemistry of Antimicrobial Action.** Von T. J. Franklin und G. A. Snow. Chapman and Hall, London 1981. 3. Aufl. XI, 217 S., geb. £ 7.50. – ISBN 0-412-22450-X

**Nutzpflanzenkunde.** Nutzbare Gewächse der gemäßigten Breiten, Subtropen und Tropen. Von W. Franke. Thieme Verlag, Stuttgart 1981. 2. Aufl. X, 470 S., geb. ca. DM 30.00. – ISBN 3-13-530402-7

**Laser-Induced Chemical Processes.** Herausgegeben von J. I. Steinfeld. Plenum Press, New York 1981. XII, 276 S., geb. \$ 32.50. – ISBN 0-306-40587-3

**Origin and Chemistry of Petroleum.** Herausgegeben von G. Atkinson und J. J. Zuckerman. Pergamon Press, New York 1981. IX, 116 S., geb. \$ 30.00. – ISBN 0-08-026179-5

**Chromatographic Methods.** Comparisons of Fused Silica and Other Glass Columns in Gas Chromatography. Von W. G. Jennings. Hüthig Verlag, Heidelberg 1981. 80 S., geb. DM 38.00. – ISBN 3-7785-0729-X

**Fundamentals of Chemistry.** Von J. E. Brady und J. R. Holm. John Wiley & Sons, Chichester 1981. XVII, 797 S., geb. £ 13.75. – ISBN 0-471-05816-5

**Recent Advances in the Chemistry of  $\beta$ -Lactam Antibiotics.** Herausgegeben von G. I. Gregory. The Royal Society of Chemistry, London 1981. IX, 378 S., geb. £ 16.00. – ISBN 0-85186-815-0

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.