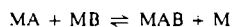


denfalls mit Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} – häufig stabiler als der binäre Komplex, d. h. für

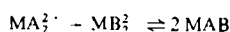
$$\Delta \log K = \log K_{\text{MA}}^{\text{MA}} - \log K_{\text{MB}}^{\text{MA}}$$

werden entgegen der allgemeinen Regel $K_{\text{ML}}^{\text{M}} > K_{\text{ML}_2}^{\text{ML}}$ positive Werte ermittelt^[4]; anders ausgedrückt: das Gleichgewicht



ist nach rechts verschoben.

Zu (iii): Sofern es sich beim erstkoordinierenden Liganden um ein aromatisches Amin handelt, besitzt der binäre Komplex mit Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} und Zn^{2+} diskriminierende Eigenschaften, d. h. ein Ligand mit O-Donoren wird gegenüber einem Liganden mit N-Donoren bevorzugt koordiniert. Dies ist zum größten Teil auf die π -Akzeptor-Eigenschaften des aromatischenamins (z. B. Pyridin- und Imidazolgruppen) und nur zu einem geringen Teil auf den Ladungsausgleich im ternären Komplex zurückzuführen^[4]. So beträgt die Gleichgewichtskonstante der Reaktion



für das System 2,2'-Bipyridyl- Cu^{2+} -brenzkatechinat 1.4×10^6 und für Äthylendiamin- Cu^{2+} -brenzkatechinat 450; beide Konstanten sind größer als der statistisch zu erwartende Wert von 4.

Im Hinblick auf biologische Systeme ist die „Strukturierung“ ternärer Komplexe wichtig; so werden in 2,2'-Bipyridyl- Cu^{2+} -nucleosidtriphosphat-Komplexen die Nucleinbasen an der Koordination gehindert^[5]. Solche Faktoren wirken sich auf die Reaktivität aus; so erfolgt in 2,2'-Bipyridyl- Cu^{2+} -oligoglycin-Komplexen die Deprotonierung der Amidgruppe bei pH ca. 8, während dieselbe Reaktion in Cu^{2+} -Glycinamid und Cu^{2+} -Glycylglycin bei pH = 7 bzw. 4 stattfindet^[6]. Ähnliches gilt für katalytische Prozesse: 2,2'-Bipyridyl- Cu^{2+} ist verglichen mit $\text{Cu}_{\text{aq}}^{2+}$ ein wirksamerer Katalysator sowohl für die Decarboxylierung von Acetondicarboxylat als auch für die Disproportionierung von H_2O_2 ^[3,4].

[GDCh-Ortsverband Konstanz, am 4. Mai 1972] [VB 346]

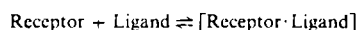
- [1] R. D. Gillard, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 1, 69 (1967).
- [2] R. J. P. Williams, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 5, 137 (1971).
- [3] H. Sigel u. D. B. McCormick, *Accounts Chem. Res.* 3, 201 (1970).
- [4] R. Griesser u. H. Sigel, *Inorg. Chem.* 9, 1238 (1970); 10, 2229 (1971).
- [5] H. Sigel, *Eur. J. Biochem.* 3, 530 (1968).
- [6] H. Sigel, R. Griesser u. B. Priejs, *Z. f. Naturforsch.* 27b, 353 (1972)

RUNDSCHAU

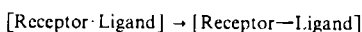
Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Markierung von Receptor-Bindungsstellen in biologischem Material mit photochemisch erzeugten Reagentien ist das Thema einer Übersicht von J. R. Knowles. Bei dieser Methode soll die natürliche Situation



mit Hilfe eines Reagens simuliert werden, das dem Liganden strukturell ähnelt und spezifisch mit dem Receptor in Wechselwirkung tritt. Bei der folgenden Reaktion



darf sich das Reagens aber nicht spezifisch verhalten; es muß sich auch in C—H-Bindungen einschließen können. Diese Bedingungen werden von photochemisch erzeugten Carbenen und Nitrenen erfüllt. Anwendungsbeispiele sind die Markierungen des Anti-Dinitrophenyl- bzw. des Anti-2-Nitro-4-azidophenyl-Antikörpers. [Photo-generated Reagents for Biological Receptor-Site Labeling, *Accounts Chem. Res.* 5, 155–160 (1972); 45 Zitate]

[Rd 523—L]

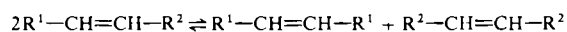
Über Carbenoide, Carbene und Nitrene als Polymerisations-Initiatoren informiert ein Fortschrittsbericht von M. Imoto und T. Nakaya. Behandelt werden die Polymerisationen von Äthylen, Methylmethacrylat und Vinyl-Monomeren, die trotz gleichartiger Initiatoren teils nach radikalischen, teils nach ionischen Mechanismen verlaufen. In zwei Abschnitten am Anfang des Berichtes findet man einen Überblick über die Polymerisationen von Diazoalkanen und Bisdiazo-Verbindungen. [Polymerization by Carbenoids, Carbenes, and Nitrenes. *Rev. Macromol. Chem.* 8, 1–48 (1972); 64 Zitate]

[Rd 524—G]

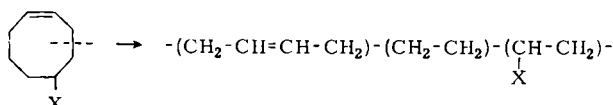
Mit den Eigenschaften von Kollagen und Gelatine im festen Zustand beschäftigt sich ein Übersichtsartikel von I. V. Yannas. Baustein des festen Kollagens in seinen verschiedenen Formen ist das Tropokollagen-„Molekül“, eine rechtsgängige Superhelix, die ihrerseits aus drei linksgängig gewendelten, durch N—H...O-Brücken zusammengehaltenen Proteinketten besteht. Diese wiederum sind offenbar aus zwei abwechselnd aufeinanderfolgenden Arten von Untereinheiten aufgebaut, von denen die eine reich, die andere arm an Iminosäuren (Prolin, Hydroxyprolin) ist. Gelatine ist die amorphe Form des Kollagens. In der Arbeit sind solche Daten zusammengetragen und zum Teil interpretiert worden, die als Grundlage für eine physikalisch-chemische Beschreibung von Kollagen und Gelatine im festen Zustand dienen können. [Collagen and Gelatin in the Solid State. *Rev. Macromol. Chem.* 8, 49–104B (1972); 190 Zitate]

[Rd 525—G]

Polymerisationen von Cycloolefinen, die unter Ringöffnung verlaufen, hat *N. Calderon* zusammengestellt. Prozesse dieser Art lassen sich als Reaktionen betrachten, die in einer Bindungsumordnung bestehen, da sich für jede im Monomeren gespaltene Bindung eine gleichartige Bindung im Polymeren bildet. Damit wird die Analogie zwischen diesen Reaktionen und der Olefin-Metathese



deutlich, und es ist kein Zufall, daß letztere ihre Entdeckung der Bemühung um Aufklärung des Polymerisations-Mechanismus verdankt. Die ringöffnende Polymerisation von Cycloolefinen ist das einzige Verfahren, mit dem sich exakt alternierende Copolymere herstellen lassen:



[Ring-Opening Polymerization of Cycloolefins. Rev. Macromol. Chem. 8, 105-159 (1972); 86 Zitate]

[Rd 526-G]

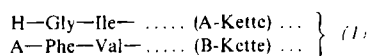
Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Die kontrazeptive Sicherheit der Minipille läßt sich dadurch verbessern, daß anstelle eines Gestagens täglich eine Kombination aus einem Progestagen und einem Progestin (Verhältnis 10-30:1) verabfolgt wird. Unter Progestinen werden 17 α -Äthinyl-testosteron-Derivate oder -19-nor-testosteron-Derivate und unter Progestagenen werden Progesteron- oder retro-Progesteron-Derivate verstanden. Die Dosis jeder einzelnen Komponente liegt unter der für das Zustandekommen einer sicheren Kontrazeption notwendigen Dosis derselben Komponente bei ihrer Verwendung allein als Minipille. [DOS 2146239; CIBA-Geigy AG, Basel]

[PR 27-N]

Monoacylderivate des Insulins (1) mit verbesserten physikochemischen Eigenschaften werden wie folgt erhalten: Insulin (bevorzugt Rinder- und/oder Schweineinsulin) wird mit einer Mischung aus einem *N,N*-Dialkylcarbonsäureamid und einer wäßrigen Pufferlösung (pH = 8.0-9.0) und einem Überschuß an tert.-Butyloxycarbonylazid umgesetzt und anschließend mit 2 bis 4 Äquivalenten eines aktivierten Esters einer Carbonsäure A-OH zur Reaktion gebracht. Das Reaktionsprodukt wird dann mit einer starken Säure,

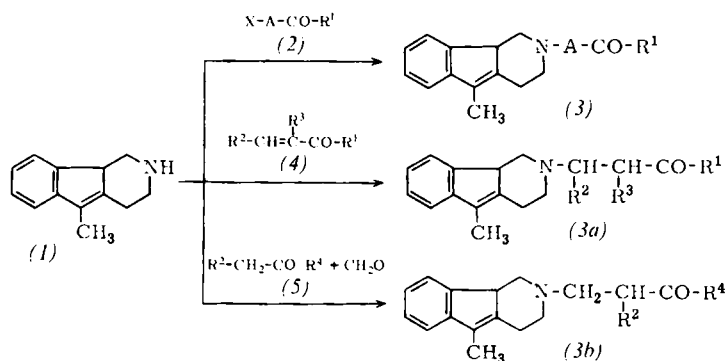


A = Alkanoyl, Phenylalkanoyl, Benzoyl, Alkyloxycarbonyl, Arylalkyloxycarbonyl, Aminoacyl

z. B. Trifluoressigsäure, behandelt. Mit den neuen Verbindungen, die sich z. B. durch veränderte Löslichkeiten bei voller Insulin-Aktivität auszeichnen, lassen sich Zubereitungen herstellen, die eine leichter und eine schwerer lösliche Komponente enthalten, wodurch sich ein gewünschtes Zeit-Wirkungsverhältnis einstellen läßt. [DOS 2038121; Farbwerke Hoechst AG, Frankfurt/Main-Höchst]

[PR 14-N]

1,3,4,9b-Tetrahydro-2H-indeno[1,2-c]pyridine (3) und ihre Säureaddukte zeichnen sich durch eine ausgeprägte Hemmwirkung auf offene Aggression bei Dosen aus, bei denen eine allgemeine Dämpfung der zentralen Regulationen noch nicht nachweisbar ist. Sie lassen sich zur Behandlung von erworbenen oder angeborenen Störungen der Persönlichkeit und zur Verhütung und Behandlung von Geisteskrankheiten verwenden. Die Verbindungen (3) können



R¹ = niederes Alkyl, Cycloalkyl, (substituiertes) Aryl; A = Alkylen (C₁-C₄)
X = Säurerest eines reaktionsfähigen Esters; R², R³ = H, Alkyl (C₁-C₂)
R⁴ = niederes tert.-Alkyl, (substituiertes) Aryl.

durch Umsetzung der Indenopyridine (1) mit Ketonen (2) in Gegenwart eines säurebindenden Mittels erhalten werden. Die Verbindungen (3a) und (3b) lassen sich durch Reaktion von (1) mit den Alkenen (4) in Gegenwart einer Base bzw. durch Reaktion von (1) mit Formaldehyd und den Ketonen (5) unter den Bedingungen einer Mannich-Reaktion erhalten. [DOS 2046298; Sandoz AG, Basel]

[PR 26-N]

Webbare, vernetzte, kohlenstoffgefüllte Polyolefin-Fäden werden derart hergestellt, daß man im wesentlichen unvernetzte Mischungen aus 20-80 Gew.-% Polyolefin, 80-20 Gew.-% eines elektrisch leitenden Rußes und 0.01 bis 5 Gew.-% eines organischen Peroxids zu im wesentlichen unvernetzten Fäden extrudiert, die unvernetzten Fäden auf Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes des Polyolefins abkühlt, die abgekühlten Fäden unterstützt und sodann die abgekühlten Fäden durch ein elektromagnetisches Feld mit einer Frequenz zwischen 8.9·10² und 1·10¹² Hz führt. Während der letzten Phase wird die Temperatur der Fäden mindestens auf die Zersetzungstemperatur des Peroxids erhöht, wobei gleichzeitig mindestens der Schmelzpunkt des Polymeren erreicht werden muß. Die Polyolefinfäden zeigen eine Zähigkeit von mindestens 0.3 g/den und eine Bruchdehnung von mindestens 10%, so daß sie verwebt werden können. [DOS 2123281; Beaunit Corp., New York]

[PR 6-A]