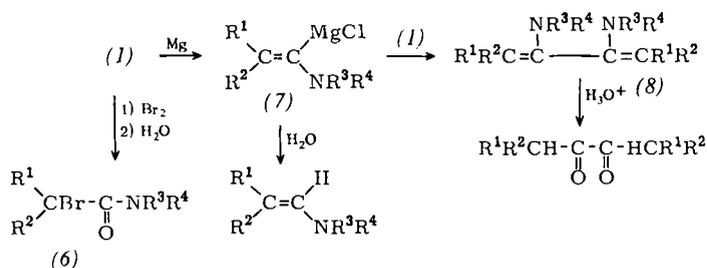


Umsetzung von α -Chlorenaminen mit Natriumazid. Sie führt zu Aminoaziridinen (3), einer neuen Klasse cyclischer Amidine, die interessante Eigenschaften besitzen.

Alkylsubstituierte α -Chlorenamine reagieren mit elektronenreichen Aromaten glatt unter elektrophiler Substitution, ohne daß ein Katalysator benötigt würde. Diese als Aminoalkenylierung bezeichnete Reaktion gestattet die Bindung der Enaminfunktion an nucleophile C-Atome (4).

Cycloadditionen von Ketenimmonium-Salzen (2) mit ungesättigten Partnern führen mit hohen Ausbeuten zu viergliedrigen Ringen (5). Sogar mit Äthylen verläuft diese Umsetzung bei Raumtemperatur mit hoher Ausbeute. Alle Additionen sind direktio- und stereospezifisch.

Wie die Enamine selbst reagieren auch die α -Chlorenamine (1) am β -C-Atom mit elektrophilen Reagentien, beispielsweise Brom (6).



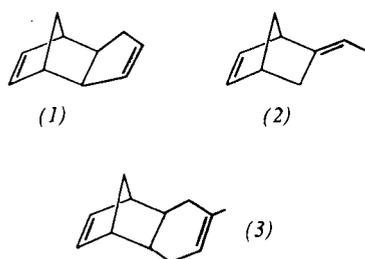
Mit Magnesium in siedendem Tetrahydrofuran bilden sie neuartige Grignard-Reagentien (7), die zu Enaminen hydrolysiert oder mit (1) zu einer neuen Klasse aktivierter Diene (8) gekoppelt werden können.

[Vortrag in Stuttgart am 18. Mai 1972] [VB 348]

Äthylen-Olefin-Copolymere durch Synthese mit löslichen Organometall-Mischkatalysatoren

Von Hans Schnecko^[*]

Neben den bekannten Äthylen-Propylen-Copolymeren und den Terpolymeren dieser beiden Monomeren mit geringen Anteilen an nichtkonjugierten Dienen (EPDM) lassen sich auch Copolymere aus Äthylen und diesen Dienen [vor allem bicyclischen Derivaten des Norbornens wie Dicyclopentadien (1), Äthylidennorbornen (2) oder Methyl-endo-methylen-hexahydronaphthalin (3)] in allen



Molverhältnissen sowie Terpolymere mit erheblich höherem Dien-Gehalt als bisher üblich herstellen (d. h. bis über 60 Gew.-%).

[*] Prof. Dr. H. Schnecko
Dunlop-Forschung
645 Hanau

Als Katalysatorsysteme eignen sich vor allem bekannte Vanadiumhalogenide in Kombination mit Organoaluminium-Verbindungen. Als aktive Spezies werden lösliche Komplexe des dreiwertigen Vanadiums von relativ kurzer Lebensdauer angenommen (Halbwertszeiten je nach Organoaluminium-Verbindung <10 min). Die Katalysatorwirksamkeit ist außerdem abhängig vom Anteil und von der Art des Diens.

Die Synthese wird in einem abgeschlossenen System am besten bei leichtem Überdruck (<5 atm) durchgeführt. Eine Steuerung des Zusatzes der Reaktionskomponenten ist notwendig. Die Regelung des Molekulargewichts erfolgt mit H_2 .

Bei den Äthylen-Dien-Copolymeren zeigt sich mit zunehmendem Anteil der Diene (1), (2) oder (3) eine immer stärkere Abnahme der Polyäthylenkristallinität, ab 45–50 Gew.-% Dien sind die Polymeren amorph. Die Modultemperaturkurven gehen durch ein Minimum bei ca. 50–60 Gew.-% Dien. Bedingt durch die Sperrigkeit der Comonomeren des Äthylens liegen die Glasübergangstemperaturen T_G im Bereich von $0^\circ C$, während mit Propylen als Comonomerem bekanntlich Werte von ca. $-55^\circ C$ für T_G gefunden werden. Daher sind die von äquimolaren Anteilen an Äthylen und Propylen ausgehenden Terpolymeren mit den Dienen auch durch wesentlich tiefere Erweichungsbereiche gekennzeichnet (ab ca. $-45^\circ C$), die sich aber mit wachsendem Dien-Gehalt nach oben verschieben und oberhalb 30 Gew.-% Dien wieder über $0^\circ C$ ansteigen.

Anhand von IR-Spektren und Messung der Sauerstoffaufnahme läßt sich zeigen, daß an den Produkten leicht eine autoxidative Vernetzung stattfindet, die zur Unlöslichkeit führt. Derartige Polymere können daher beispielsweise als Anstrichmittel verwendet werden; man kann pigmentierte Lacke oder auch Klarlacke mit guten Eigenschaften herstellen.

[GDCh-Ortsverband Harz, am 2. Juni 1972 in Clausthal-Zellerfeld] [VB 350]

Chiroptische Eigenschaften der Cystin-Disulfidbindung

Von R. Schwyzer^[*]

Im synthetischen [2,7-Cystin]-Gramicidin S ist der Cyclo-decapeptid-Ring mit einer Disulfidgruppe überbrückt. NMR-Untersuchungen zeigen, daß die Peptidkette der Verbindung (wie beim Gramicidin S) in der antiparallelen β -Konstellation vorliegt. Abschirmungseffekte zeigen, daß der Disulfid-Brücke P-helikale Chiralität^[1] zugewiesen werden kann. In Molekel-Modellen beträgt der dihedrale Winkel ϕ etwa 120° . Die P-helikale Anordnung, verbunden mit $|90^\circ| < |\phi| < |180^\circ|$, bedingt nach der Theorie^[2] einen negativen Rotationsbeitrag der langwelligsten Absorptionsbande, was wir durch Messung des Cirkulardichroismus experimentell bestätigen konnten ($\lambda_{min} = 271.5 \text{ nm}$, Rotationsstärke $R = -12.3 \times 10^{-40} \text{ erg} \cdot \text{cm}^3$). Auch der theoretisch geforderte zweite Cotton-Effekt mit umgekehrtem Vorzeichen läßt sich bei dieser Verbindung gut beobachten ($\lambda_{max} = 230 \text{ nm}$, $R = +58.6 \times 10^{-40}$; Messungen in Äthanol).

[*] Prof. Dr. R. Schwyzer
Institut für Molekularbiologie und Biophysik der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
CH-8049 Zürich (Schweiz)

Die Theorie fordert weiter, daß Disulfidbindungen mit $\varphi = \pm 90^\circ$ bei ca. 250 nm absorbieren, aber auch bei chiraler Anordnung der Disulfidbindung keine der Disulfidbindung inhärente optische Aktivität aufweisen sollten. Diese Forderung scheint beim Cyclo-L-cystin erfüllt zu sein. Nach ^1H - und ^{13}C -NMR-Messungen besitzt die Molekel einen wannenförmigen Diketopiperazin-Ring und eine chirale Disulfidbrücke. In Molekel-Modellen beträgt $\varphi = 90^\circ$. Im UV-Spektrum wird die Absorption bei 247 nm beobachtet, dagegen kein langwelliger Cotton-Effekt, welcher auf eine inhärente optische Aktivität des Disulfidchromophors hinwies (R in der Größenordnung von 10×10^{-40} bis 100×10^{-40} erg·cm³). Einen starken, negativen Cotton-Effekt bei 228 nm (CD in Äthanol) ordnen wir dem n, π^* -Übergang der Peptid-Carbonylgruppe zu. Vorzeichen und Rotationsstärke (R = -45.4×10^{-40}) dieser Bande deuten

wir als Indizien für das Vorliegen des Cyclo-L-cystins als P-helikales Diastereomer.

Diese Untersuchungen stützen die theoretische Behandlung^[2] und bestätigen die „Quadranten-Regel“: $0^\circ < \varphi < 90^\circ$, $180^\circ < \varphi < 270^\circ$: R(+) \equiv P-helikal; $90^\circ < \varphi < 180^\circ$, $270^\circ < \varphi < 360^\circ$: R(+) \equiv M-helikal. Ohne Kenntnis des Diederwinkels (approximativ) läßt sich aus Messungen des Circular dichroismus (CD) und der Rotationsdispersion (ORD) allein die Chiralität der Disulfidbindung nicht bestimmen.

[GDCh-Ortsverband Freiburg, am 29. Mai 1972] [VB 354]

[1] Darunter versteht man rechtshelikale Anordnung C—S—S—C.

[2] H. Linderberg u. P. Michl, J. Amer. Chem. Soc. 92, 2919 (1970).

[3] U. Ludescher u. R. Schwyzer, Helv. Chim. Acta 54, 1637 (1971); K. Wüthrich u. R. Schwyzer, ibid. 55, 947 (1972). – Siehe auch: M. Carmack u. L. A. Neubert, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7134 (1967); D. L. Coleman u. E. R. Blout, ibid. 90, 2405 (1968).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Thermodynamik von Polymerisationen behandelt H. Sawada in einem Fortschrittsbericht, der sich auf kationische Reaktionen beschränkt, d.h. auf Prozesse, bei denen das wachsende Polymer eine positive Ladung trägt. Ionische Polymerisationen lassen sich zerlegen in den anfänglichen Dissoziationsschritt, in dem sich das polymerisationsaktive Ion bildet, in das Kettenwachstum, das Ähnlichkeit mit radikalischen Polymerisationsmechanismen hat, den Wachstumsabbruch, beispielsweise durch Abspaltung eines Protons oder durch die Übertragung der Ladung auf ein anderes Molekül (gewöhnlich ein Monomer). Der Bericht gibt anhand von Beispielen Auskunft über die Größe der verschiedenen thermodynamischen Parameter, die für diese Reaktionsschritte charakteristisch sind. [Thermodynamics of Polymerization. Rev. Macromol. Chem. 8, 161–187 (1972); 30 Zitate]

[Rd 527 –G]

Über organische Synthesen mit Übergangsmetallkomplexen berichtet zusammenfassend J. Tsuji. Viele Reaktionen dieser Art können als Aufeinanderfolge dreier Schritte verstanden werden: Bildung einer σ -Bindung zwischen dem Metall und Wasserstoff, Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff oder Halogen, Einschlebung von Gruppen mit Mehrfachbindungen oder von Carbenen in diese Bindung und Ablösung des so gebildeten Moleküls vom Metall.

Komplizierter ist die Rolle des Metalls bei Cyclisierungsreaktionen, denn hier sind nicht nur σ -, sondern auch π -Bindungen zum Metall von Bedeutung. [Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes. Fortschr. Chem. Forsch. 28, 41–84 (1972); 173 Zitate]

[Rd 532 –G]

Über die Stereochemie von Doppelbindungen, insonderheit ihre Bestimmung mit Hilfe der NMR-Spektroskopie, berichten zusammenfassend G. J. Martin und M. L. Martin. Behandelt werden Doppelbindungen vom Typ C=C, C=N und N=N in organischen Verbindungen, nicht dagegen Strukturelemente, in denen nur partieller Doppelbindungscharakter auftritt, also etwa Carbonsäureamide oder Azoxy-Verbindungen. Die Arbeit beschreibt die Methoden, mit denen sich NMR-spektroskopisch die Konfigurationen an Doppelbindungen ermitteln lassen, und gibt eine Zusammenstellung diesbezüglicher Werte für chemische Verschiebungen und Kopplungskonstanten. [The Stereochemistry of Double Bonds. Progr. Nucl. Magn. Resonance Spectrosc. 8, 163–259 (1972); 445 Zitate]

[Rd 535 –G]

Mit der Elektronentheorie cyclischer (pd)_n-Systeme beschäftigt sich ein Übersichtsartikel von G. Häfelinger. Die Arbeit geht von der Frage aus, was mit dem Grundzustand eines aromatischen π -Elektronensystems geschieht, wenn p_z -Orbitale durch d-Orbitale ersetzt werden, die π -Bindungen bilden können. Ist dann immer noch eine außergewöhnliche Stabilisierung des Grundzustandes, d.h. Aromatizität, zu erwarten? Die Frage wird sowohl theoretisch als auch experimentell behandelt, letzteres am Beispiel von Übergangsmetall-Chelaten, die aliphatische 1,2-Diimin-Liganden enthalten. Das Ergebnis ist, daß in cyclischen (pd)_n-Systemen eine cyclische Elektronendeloka-