

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 $100 \times 10^{-40} \text{ erg} \cdot \text{cm}^3$). Einen starken, negativen Cotton-Effekt bei 228 nm (CD in Äthanol) ordnen wir dem n, π^* -Übergang der Peptid-Carbonylgruppe zu. Vorzeichen und Rotationsstärke ($R = -45.4 \times 10^{-40}$) dieser Bande deuten

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

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, Einschiebung 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. Häfeliinger. Die Arbeit geht von der Frage aus, was mit dem Grundzustand eines aromatischen π -Elektronensystems geschieht, wenn p_π -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-

lisierung möglich ist und zu einem Gewinn an Stabilität führt, daß aber in keinem Fall ein solches System allein eine so außergewöhnliche Stabilisierung des Grundzustandes aufweisen kann, daß es als aromatisch zu bezeichnen wäre. [Theoretical Considerations for Cyclic (pd)_n-Systems. Fortschr. Chem. Forsch. 28, 1–39 (1972); 129 Zitate]

[Rd 531 –G]

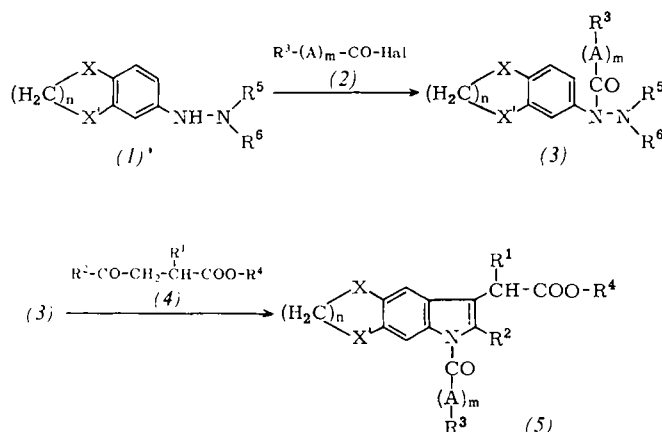
Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Verbesserte Polyesterfäden mit Eignung zum Färben unter Hochtemperaturbedingungen werden erhalten durch Verspinnen von Polyestern mit einem Oligomergehalt unter 1.1%, bevorzugt 0.3–0.8% und einer relativen Viskosität von 1.55–1.7. Der Oligomergehalt wird beispielsweise durch Extraktion des Polymergranulats vor dem Verspinnen herabgesetzt. Die neuen Polyesterfäden neigen in verringertem Maße zu Fädenbrüchen beim Zwirnen und zeigen weniger Abrieb als übliche, unter Hochtemperaturbedingungen gefärbte Polyesterfäden. [DOS 2000 359; Glanzstoff AG, Wuppertal]

[PR 3 –A]

Antiphlogistische N-Acyl-3-indolyl-essigsäure-Derivate (5) bilden sich durch Umsetzung von Phenylhydrazinen (1) mit Säurehalogeniden (2) zu N¹-Acylverbindungen (3), die mit aliphatischen Ketocarbonsäure-Derivaten (4) kondensiert werden. Die Verbindungen (5) besitzen antipyretische, analgetische und antiphlogistische Eigenschaften bei niedriger Toxizität. X, X' = –O–, –CH₂–; m =



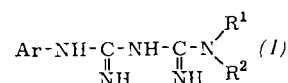
0, 1; n = 1, 2; A = substituierter oder unsubstituierter gesättigter oder ungesättigter Kohlenwasserstoffrest (bis C₅); R¹, R² = H, Alkyl; R³ = Alkyl (C_{1–4}), Cycloalkyl (C_{3–7}), unsubstituiertes oder substituiertes Aryl, mono- oder polyalicyclischer Rest, heterocyclischer Rest; R⁴ = H, Alkyl (C_{1–4}), beliebiges Kation; R⁵, R⁶ = H, Schutzgruppe. [DOS 2 142 196; Sumitomo Chemical Co., Ltd., Osaka]

[PR 18 –N]

Ein L-3-(4-Hydroxy-3-methoxyphenyl)alanin enthaltendes Präparat mit Antiparkinsonwirkung wird beansprucht. Der Wirkstoff, der auch als Salz oder Hydrat vorliegen kann, weist eine geringere Toxizität als L-Dopa sowie eine Depotwirkung auf. Durch Zusatz eines oder mehrerer Hemmer der peripheren Decarboxylase zum Präparat wird eine Herabsetzung der zu verabreichenden Wirkstoffmenge ermöglicht. Ein Verfahren zur Herstellung des Präparates und ein Verfahren zur Behandlung des Parkinsonismus sind im Erfindungsgedanken einbegriffen. [DOS 2131 616; F. Hoffmann-La Roche und Co. AG, Basel]

[PR 16 –N]

Neue Biguanide (I) werden hergestellt, indem man ein Amin der Formel ArNH₂ oder R¹R²NH mit einem Dicyandiamid oder dessen Arylderivat kondensiert. Sie besitzen blutzuckersenkende und appetitzügelnde Wirkung.



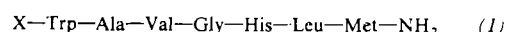
Ar ist ein gegebenenfalls halogensubstituierter Trifluormethylphenylrest. Für R¹ und R² kommen in Frage: R¹ und R² sind H oder ein linearer oder verzweigter Alkylrest mit 1–12 C-Atomen; R¹ ist H, R² ist ein Cyclohexylrest oder ein heterocyclischer Rest, der durch Halogenatome, niedere Alkylreste, niedere Alkoxyreste, Fluoralkylreste, Trihalogenalkyl und/oder Nitroreste substituiert sein kann; R¹ und R² bilden zusammen mit dem Stickstoffatom einen Heterocyclus. [DOS 1693 036; Laboratories Laroche, Navarron]

[PR 19 –K]

Insulinderivate, die nur geringe Immunisierung verursachen, und ein Verfahren zu ihrer Herstellung werden beansprucht. In diesen Insulinderivaten (Rinder- und Schweineinsulin) ist der endständige Aminorest der B-Kette (B₁, Phenylalanin) durch einen Acylrest oder einen anderen blockierenden Rest geschützt; der Aminorest der A-Kette (A₁, Glycin) ist entweder frei oder durch einen Acylrest oder einen anderen blockierenden Rest geschützt. Bevorzugt sind bei B₁ geschützte, monosubstituierte Derivate. Der Schutz kann leicht durch bekannte Acylierungsverfahren erreicht werden, wobei zur Erzielung maximaler Ausbeuten an B₁-acyliertem Insulin der Anteil an Acylierungsmittel niedrig gehalten werden soll. [DOS 2023 447; National Research Development Corp., London]

[PR 12 –N]

Neue biologisch aktive Heptapeptide der Formel (I)



X = H, Carbonsäure-, Aminosäure- oder Dipeptidrest oder geschützte Derivate oder Salze

zeichnen sich durch eine Wirkung auf den Systemdruck, eine stimulierende Wirkung auf Uterus, Darm und Magensekretion sowie eine blutzucker-erhöhende Wirkung aus. Die Herstellung erfolgt nach bekannten Methoden. [DOS 2137 971; Societa Farmaceutici Italia, Mailand]

[PR 11 –N]