

Annahme einer schrittweisen Synthese der Seitenketten der Proteoglykanmoleküle nicht vereinbar.

Ihre physikochemischen Eigenschaften befähigen die Proteoglykane zur Bindung von Wasser und Ca^{2+} . In Modellversuchen läßt sich ferner ein „Molekularsiebeffekt“ nachweisen: In Lösungen kritischer Konzentration bilden Proteoglykane eine makromolekulare Struktur von gelartigem Charakter. Solche Systeme gestatten die Diffusion

kleiner Moleküle (Glucose, Aminosäuren), stellen jedoch für größere Moleküle ein Passagehindernis dar. In vivo kann dieser „Molekularsiebeffekt“ für die Kontrolle des Stofftransports im Extrazellulärraum und durch die perizellulären Strukturen ausgenutzt werden.

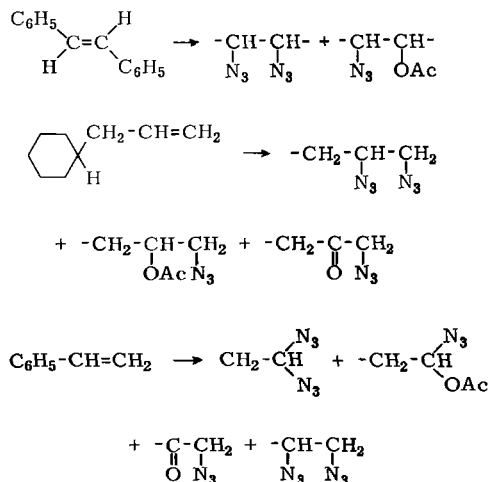
[Makromolekulares Kolloquium, am 16. Juni 1972 in Darmstadt]
[VB 351]

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Umsetzung von Olefinen mit Blei(IV)-acetat-aziden, $\text{Pb}(\text{OAc})_{n-1}(\text{N}_3)_n$ (1), einem 1969 bekannt gewordenen Reagens, schildert zusammenfassend E. Zbiral. (1) wird durch Mischen von $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ und $(\text{CH}_3)_3\text{SiN}_3$ in aprotischen Lösungsmitteln bei -40 bis -20°C gewonnen. Umzusetzende Olefine werden einer der beiden Komponenten zugegeben (-20°C bis Raumtemperatur). Je nach Art des Olefins resultieren Diazido-, Acetoxiazido- und Azidocarbonyl-Verbindungen:



Auf dem Steroidgebiet eröffnet sich eine große Zahl neuer Synthesemöglichkeiten. Verbrückte Olefine (Camphen, Norbornen, Benzonorbornadien) geben Gerüstumlagerungen. Auch Dreifachbindungen werden von (1) angegriffen, wobei die Temperatur für die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches entscheidend ist. Das System (Diacetoxijod)benzol/Trimethylsilylazid gibt mit Olefinen ähnliche Reaktionen wie (1). [Organic Syntheses Using Lead(IV)Acetate Azides. *Synthesis* 1972, 285–302; 74 Zitate]

[Rd 583 –M]

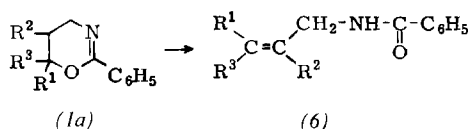
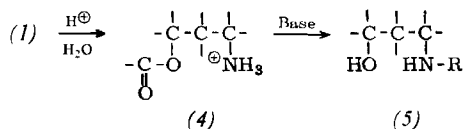
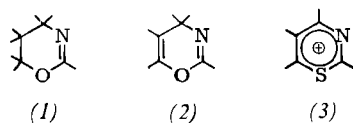
Zur Sequenzierung von Peptiden benutzen P. X. Callahan, J. K. McDonald und S. Ellis die Dipeptidyl-Amino-peptidase I aus Rindermilz. Dieses relativ aminosäureunspezifische Enzym versagt allerdings bei N-terminalen Arginyl- und Lysylresten und bei der Spaltung von Prolinbindungen. Bei kleineren Peptiden wird der zeitliche Verlauf der Spaltung papierchromatographisch verfolgt, größere Peptide werden in einer Ultrafiltrationszelle gespalten, deren Membran nur die entstehenden Dipeptide passieren läßt. Diese werden dünn- oder säulenchromatographisch identifiziert. Schwierigkeiten werden umgangen, indem man am N-terminalen Ende des fraglichen Peptids einen Alanylrest anfügt oder einen Rest entfernt; das so entstandene Peptid liefert die Sequenz in Form anderer Dipeptide. [Dipeptidyl Aminotransferase I: Application in Sequencing of Peptides. *Fed. Proc.* 31, 1105–1113 (1972); 17 Zitate]

[Rd 545 –R]

Über Vorkommen und Isotopenverteilung von Xenon in irdischer und außerirdischer Materie mit dem sich die neue Disziplin Xenologie beschäftigt, berichtet zusammenfassend H. Hintenberger. Xe, das neun stabile Isotope hat, bietet wie kein anderes Element viele Möglichkeiten für detaillierte Informationen über die Frühgeschichte unseres Sonnensystems. Die Bedeutung der Xe-Isotope für diese Untersuchungen beruht auf der extrem empfindlichen Nachweisbarkeit von Xe und der Mannigfaltigkeit der möglichen Kernreaktionen. Verschiebungen in den Häufigkeiten der Xe-Isotope werden durch Fraktionierungsprozesse (besonders Diffusionsvorgänge, ferner auch Kondensations- und Verdampfungsprozesse) und durch Kernreaktionen hervorgerufen, wobei meist nur ein Isotop in der Häufigkeit sich ändert (radioaktiver Zerfall, Neutroneneinfang, Spallationsreaktionen aus Elementen größeren Atomgewichts durch energiereiche Strahlung, Spaltung schwerer Elemente). Lunares Xe zeigt gegenüber Meteoriten-Xe erhebliche Unterschiede in der Isotopenverteilung. Die im Mondstaub implantierten Sonnenwind-Edelgase erlauben die bislang genauesten Informationen über die Edelgas-häufigkeit auf der Sonne. [Xenon in irdischer und in extraterrestrischer Materie (Xenologie). *Naturwissenschaften* 59, 285–291 (1972); 38 Zitate]

[Rd 584 –M]

Derivate des 1,3-Oxazins und 1,3-Thiazins sind interessante Zwischenprodukte für organische Synthesen. R. R. Schmidt gibt einen Überblick über Synthesereaktionen von 5,6-Dihydro-4H-1,3-oxazinen (1), 4H-1,3-Oxazinen (2), 1,3-Oxazinium- und 1,3-Thiazinium-Salzen (3). Die Hydrolyse



von (1) führt über 3-Aminopropylester (4) zu den stabilen 3-Hydroxypropylverbindungen (5). Die Thermolyse von (1a) gibt hohe Ausbeuten an Amidomethylierungsprodukt (6). 2-Alkyl- und 2-Vinyl-substituiertes (1) geben mit Organometallverbindungen stark nucleophile Carbanionen, die zahlreiche Weiterreaktionen erlauben. Ringspaltungsreaktionen des (1)-Systems führen zu Aldehyden und Isocyanaten. Die Oxazinium- und Thiazinium-Salze (3) sind interessante Zwischenstufen für Pyrazole, 1,2-Oxazole, Pyridin-, Pyrimidin-, Chinolin- und Isochinolin-Derivate, 1,3-Oxazine, ungesättigte Aldehyde, vinyloge Chinonmethide usw., wobei C-6 durch nucleophile Agenten angegriffen wird. [1,3-Oxazines and 1,3-Thiazines, Intermediates of Interest in Organic Syntheses. Synthesis 1972, 333-350; 58 Zitate]

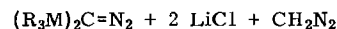
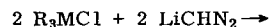
[Rd 582 -M]

Analysenmethoden für narkotisierende Analgetika und Amphetamine stellt S. J. Mulé zusammen, wobei vor allem die Identifizierung dieser Drogen nach der Isolierung aus biologischem Material interessiert. Die Trennung von der biologischen Matrix wird meist durch Gewinnung der freien Basen und deren Extraktion aus der wäßrigen Phase mit organischen Lösungsmitteln oder auch durch Extraktion von einer Amberlite-XAD-2-Säule vorgenommen.

Als wenig spezifisch und empfindlich haben sich Farbreaktionen zur Identifizierung der Drogen erwiesen, ebenso Mikrokristall-Bestimmungen und die UV-Spektrometrie, da in allen Fällen umfangreiche Reinigungsverfahren des aus dem biologischen Material erhaltenen Extrakts vorgeschaltet werden müssen. Die geeignetste Methode dürfte wohl die Gaschromatographie sein. Sie erlaubt die Bestimmung der Drogen im µg- bis ng-Bereich. Die Fluoreszenzspektroskopie scheint für die Zukunft sehr aussichtsreich zu sein, da sie genügende Empfindlichkeit und Spezifität mit geringem Zeitbedarf vereinigt. [Methods for the Analysis of Narcotic Analgesics and Amphetamines. J. Chromatogr. Sci. 10, 275-282 (1972); 84 Zitate]

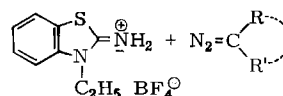
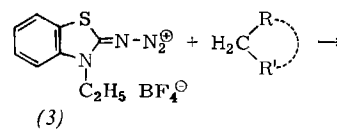
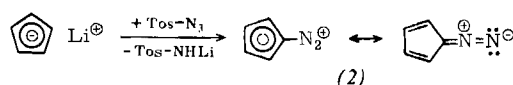
[Rd 592 -X]

Zwei neue synthetische Methoden der Diazochemie, die Umwandlung aliphatischer Diazoverbindungen unter Erhaltung der Diazogruppe sowie Reaktionen, bei denen eine Azidgruppe als Vorläufer der Diazofunktion dient, behandelt in einer Übersicht M. Regitz. Erstere kann z. B. durch Nitrierung, Halogenierung, Acylierung, Metallierung und Substitution über Metallderivate (1) stattfinden. Derartige Substitutionsreaktionen sind auf Diazomethyl-



(1)

verbindungen und einige 1,1-disubstituierte Diazoalkane beschränkt. Weitere Umwandlungen gelingen durch Addition von Diazomethylverbindungen an Carbonylverbindungen und elektronenreiche Olefine sowie durch Spaltungsreaktionen, z. B. von Diacyldiazomethanen zu Acyldiazomethanen. – Der Diazogruppen-Transfer wird vorwiegend mit dem stabilen und leicht zugänglichen Tosylazid vorgenommen. Hierbei erhält man z. B. Diazocyclopentadiene (2) und -cyclohexadiene, α-Diazocarbonylverbindungen, α-Diazosulfonylverbindungen, α-Diazophosphono- und α-Diazophosphinylverbindungen. Die präparativen Möglichkeiten werden durch Verwendung von Azidi-



niumsalzen (3) erheblich erweitert. [Recent Synthetic Methods in Diazo Chemistry. Synthesis 1972, 351-373; 138 Zitate]

[Rd 581 -M]

Mit Oberflächeneffekten bei Hämostase und Thrombose befaßt sich eine von E. W. Salzman geschriebene Übersicht. Im gesunden Menschen zirkuliert das Blut als eine nicht-newtonsche Flüssigkeit, doch sein Kontakt mit anderen Oberflächen als dem Endothelium der Blutgefäße setzt eine komplizierte Folge von Reaktionen in Gang, deren Resultat die Bildung eines „roten Gerinnsels“ in stehendem Blut und eines „weißen Gerinnsels“ in strömendem Blut ist. Letzteres Phänomen bezeichnet man als Thrombose. Ihre Bedeutung geht daraus hervor, daß sie in den USA unter den Todesursachen an erster Stelle steht. Die Arbeit faßt zusammen, was heute über die Wirkung „fremder“ Oberflächen auf das Blut bekannt ist. [Surface Effects in Hemostasis and Thrombosis. Chem. Biosurfaces 2, 489-522 (1972); 203 Zitate]

[Rd 548 -G]

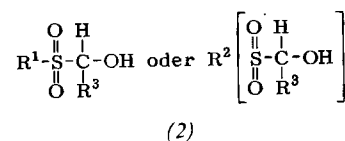
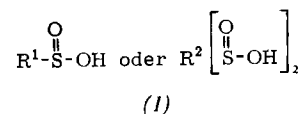
Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Geformte Gegenstände aus Nylon-4, die wesentlich unterhalb des Schmelzpunktes von Nylon-4 (Polymerisat aus 2-Pyrrolidon) herstellbar sind, können erhalten werden durch Quellen von Nylon-4 mit Wasser und Trocknen der gequollenen Masse unter Druck. Es wird bei einem Druck von mindestens 3.5 kg/cm² und einer Temperatur von mindestens 25°C gearbeitet, wobei Temperatur und Druck in umgekehrter Beziehung stehen; bei höheren Drücken werden niedrigere Temperaturen angewendet und bei niedrigeren Drücken höhere Temperaturen. Auf diese Weise erhält man ohne Schmelzerweichung eine integrale Struktur. Mit dem gequollenen Nylon-4 können andere Materialien wie Holzpulpenfaser, halb- und vollsynthetische Fasern sowie Füllmittel gemischt werden. Die Herstellung der geformten Gegenstände erfolgt durch Trocknung einer Nylon-4-Pulpe auf einem gelochten Träger unter Druck. [DOS 2142761; Alrac Corp., Stamford, Conn.]

[PR 43 -E]

Als Beschleuniger mit verzögertem Vulkanisationseinsatz für schwefel-vulkanisierbare Kautschukmassen werden a) eine organische Sulfinsäure (1), b) ein Metallsalz oder ein Aminsatz einer organischen Sulfinsäure oder c) ein Aldehyd- oder Aldehyd-Amin-Derivat einer organischen Sulfinsäure (2) verwendet. R¹ bedeutet Aryl, Alkyl,



Cycloalkyl, Aralkyl oder Alkaryl, R² Alkylen oder Arylen, R³ Wasserstoff oder Alkyl oder Aryl. Als Metallsalze kommen Sulfinate ein- und mehrwertiger Metalle in Betracht, als Aminsätze Salze mit Ammoniak oder primären, sekundären oder tertiären Aminen. Die Beschleuniger weisen ein hohes Ausmaß an Anvulkanisiersicherheit auf, wenn das Vermischen und die Verarbeitungsoperationen bei verhältnismäßig hohen Temperaturen erfolgen. [DOS 1770905; Uniroyal, Inc., New York]

[PR 42 -E]

NEUE BÜCHER

Stereochemistry of Carbohydrates. Von J. F. Stoddart. Wiley-Interscience, New York 1971. 1. Aufl., XI, 249 S., zahlr. Abb., geb. £ 7.00.

Dies ist ein ausgezeichnetes Buch, auf das wir schon lange gewartet haben. Es dürfte nicht nur bei den Kohlenhydratchemikern, sondern auch bei allen anderen an stereochemischen Fragen Interessierten allgemeine Beachtung finden. Die Kohlenhydratchemie hat wesentliche Beiträge z.B. zum Gebiet der Konformationsanalyse geliefert, die für alle Chemiker im Bereich der organischen Chemie und Biochemie von Bedeutung sind, so daß es sehr zu begrüßen ist, daß jetzt eine systematische Übersicht über diesen Bereich erscheint. Den meisten Chemikern ist nicht gegenwärtig, welches überreichliche Material an vorzüglichen Modellsubstanzen die Kohlenhydratchemie zum Studium von stereochemischen und mechanistischen Fragen bereithält. Hier den Zugang zu der zuweilen spröden Materie zu erleichtern, sollte dieses Buch gut geeignet sein. Als Beispiel sei daran erinnert, daß das Problem des anomeren Effektes bereits seit Jahren von den Kohlenhydratchemikern diskutiert wurde, bevor es als allgemein bei Heterocyclen auftretende Erscheinung in das Bewußtsein aller Chemiker getreten ist.

In dem Buch werden übersichtlich die wichtigsten Gesichtspunkte der Stereochemie in fünf Kapiteln zusammengefaßt, in denen nach einer Einführung die Probleme Konstitution und Konfiguration, Konformation, Physika-

lische Methoden und Isomerien abgehandelt werden. Das Buch ist modern geschrieben, und es wird versucht, auch die neuesten Ergebnisse mit aufzunehmen. Dabei nimmt man gern kleine Unebenheiten in Kauf, die sich daraus ergeben, daß einige Kapitel mit heißer Feder geschrieben wurden. Es ist bereits die von den britisch-amerikanischen Kommissionen entwickelte neue Nomenklatur über Konformationen von fünf- und sechsgliedrigen Ringen in Monosacchariden angewendet worden, obwohl sie von den IUPAC-Kommissionen noch nicht veröffentlicht worden ist. Die Bezeichnungsweise ist einfach und dürfte der bisherigen teilweisen Verwirrung entgegenwirken, so daß damit zu rechnen ist, daß sie sich durchsetzen wird. Kohlenhydrat-Chemikern sowie allen an der Stereochemie Interessierten kann die Benutzung des Buches sehr empfohlen werden.

Hans Paulsen [NB 94]

Pulse and Fourier Transform NMR. Introduction to Theory and Methods. Von T. C. Farrar und E. D. Becker. Academic Press, New York-London 1971. 1. Aufl., 115 S., geb. \$ 7.50.

Der Kernresonanzspektroskopiker kennt heute im wesentlichen zwei Aufnahmetechniken: Erstens die herkömmliche kontinuierliche Abtastung des Larmor-Frequenzbe-