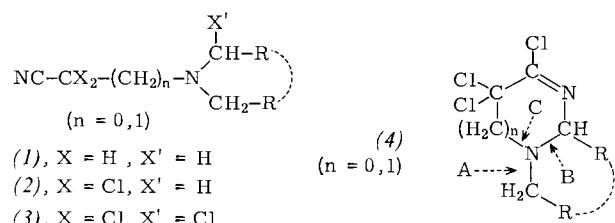


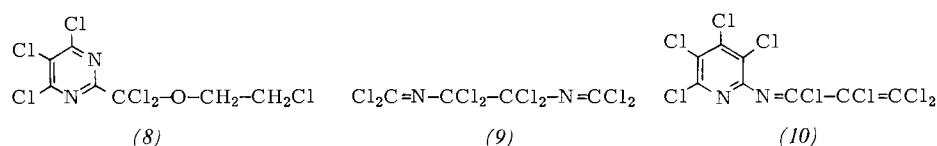
Hochchlorierte Systeme durch Ringschlußreaktionen

Von Gunther Beck (Vortr.), Helmut Heitzer und Hans Holtschmidt^[*]

Cyanmethylierte bzw. cyanäthylierte sekundäre aliphatische Amine (1) werden durch Chlorierung bei 20–50°C über isolierbare Dichlor-Derivate (2) zu hochreaktiven, nicht faßbaren α -Chloralkyl-aminen (3) umgesetzt, die spontan zu sehr hydrolyseempfindlichen Fünf- bzw. Sechsringen (4) cyclisieren.



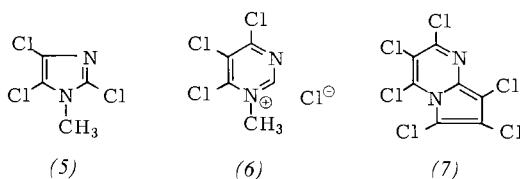
Diese sind durch Weiterchlorierung bei 50–130°C stabilisierbar zu Imidazolen [z. B. (5) aus Dimethylamino-acetonitril],



1-Alkyl-pyrimidiniumchloriden [z. B. (6) aus 3-Dimethylamino-propionitril] oder konjugierten Bicyclen [z. B. (7) aus 3-Pyrrolidino-propionitril].

[*] Dr. G. M. Beck, Dr. H. Heitzer und Prof. Dr. H. Holtschmidt
Bayer AG
509 Leverkusen

Noch weitergehende Chlorierung zwischen 100 und 200°C führt zur Spaltung einer der drei in (4) mit A, B und C bezeichneten N–C-Bindungen (Spezialfall der „Entalkylierenden Hochtemperatur-Chlorierung“ von Aminen!). Es wird hierbei offensichtlich diejenige N–C-Bindung gespalten, die



zur Bildung des thermodynamisch stabilsten Endprodukts führt. Spaltung bei „A“ tritt meist bei n=1 ein und liefert Pyrimidine, z. B. 4,5,6-Trichlor-pyrimidin [aus (6)] oder (8) (aus 3-Morpholino-propionitril). Spaltung bei „B“ tritt ein bei n=0 und führt zu Perchlor-diaza-alkadienen, z. B. (9) [aus (5)]. Die bisher einzige Spaltung bei „C“ wurde bei

dem bicyclischen Zwischenprodukt (4) aus 3-Piperidino-propionitril beobachtet: Man erhält überwiegend das 2-Amino-pyridin-Derivat (10).

[Münchner Chemische Gesellschaft und GDCh-Ortsverband München, am 6. November 1973] [VB 376]

RUNDSCHEAUE

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Mit der enzymatischen Dehydrierung von Lactat und Äthanol befassen sich J. J. Holbrook und H. Gutfreund. Chemische, spektralphotometrische und fluorometrische Methoden tragen gemeinsam zu Aussagen über die enzymatischen Intermediate und deren Umsetzungen bei. Die Ergebnisse der Analyse von Gleichgewicht und Kinetik der Partialreaktionen, der Beteiligung von Protonen sowie Versuche zur chemischen Modifikation lassen sich in einem alle Gesichtspunkte berücksichtigenden Reaktionsschema vereinigen. [Approaches to the Study of Enzyme Mechanisms. Lactate Dehydrogenase. FEBS Lett. 31, 157–169 (1973); 76 Zitate]

[Rd 679 –R]

Die Natur der Antigenrezeptoren auf Lymphocytenoberflächen analysierten E. R. Unanue, H. D. Engers und M. J. Karnovsky. Die meisten B-Zellen (vom Knochenmark stammende Zellen) tragen an ihrer Oberfläche durchschnittlich 10^5 statistisch angeordnete Immunglobulinmoleküle, die für die Bindung des Antigens verantwortlich sind. Es ist noch unklar, ob T-Zellen (vom Thymus abgeleitete Zellen) Immunglobulinmoleküle enthalten. In den meisten T-Zellen konnten sie nicht nachgewiesen werden. Der Thymus besitzt zwar einige Zellen mit Immunglobulin an der Oberfläche, von denen aber viele nicht mit Antikörpern gegen das Alloantigen Θ reagieren. Nur wenige Thymuszellen binden Antigen. [Antigen Receptors on Lymphocytes. Fed. Proc. 32, 44–47 (1973); 36 Zitate]

[Rd 683 –R]

Mit der chemischen Transmission in den Nervenzellen von Wirbellosen befaßt sich H. M. Gerschenfeld. Die Neuronen vieler Wirbelloser bieten wegen ihrer Größe gegenüber denen von Wirbeltieren experimentelle Vorteile; die untersuchten Vor-

gänge und Verbindungen sind bei Wirbeltieren prinzipiell ähnlich. Anhand einiger gut untersuchter Taxa werden zentrale Nervensysteme und neuromuskuläre Verbindungen, ihre Mikroanatomie, ihre physikalischen Eigenschaften sowie Hinweise für die Transmitternatur einiger Verbindungen diskutiert. [Chemical Transmission in Invertebrate Central Nervous Systems and Neuromuscular Junctions. Physiol. Rev. 53, 1–119 (1973); 973 Zitate]

[Rd 676 –R]

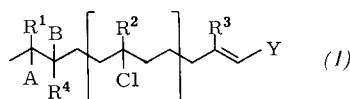
Die Wirkung von Hormonen auf den Enzymspiegel im Säugertierorganismus diskutieren H. C. Pitot und M. B. Yavin. Die Hormone lassen sich in ihrer Funktion mit den Induktoren und Repressoren der Mikroorganismen vergleichen. Über die molekulare Wirkungsweise der Hormone auf den Enzymgehalt der Zelle weiß man jedoch erst sehr wenig. Der Aufsatz behandelt u. a. die Einflüsse von Amin-, Steroid- und Polypeptidhormonen. [Interrelationships of Mammalian Hormones and Enzyme Levels in vivo. Physiol. Rev. 53, 228–325 (1973); 932 Zitate]

[Rd 674 –R]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Ungesättigte Chlorverbindungen (1) eignen sich zur Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere von wirbellosen Tieren, wobei sie ihre Wirkung durch Eingriff in das hormonale System des tierischen Organismus entfalten. Bei Insekten wird z. B. die Umwandlung zur Imago, die Ablage von entwicklungsähnigen Eiern und die Entwicklung von abgelegten normalen Eiern gestört. Gegenüber Wirbeltieren sind sie praktisch ungiftig.

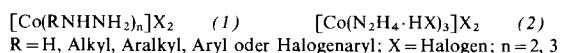


R¹, R², R³ = Nieder-Alkyl; R⁴ = H, CH₃, C₂H₅; A, B = H, Cl; Y = CO—O—R⁵, CH₂—O—R⁵; R⁵ = Propenyl, Propinyl; n = 0, 1

Die Verbindungen werden leicht abgebaut, wodurch die Gefahr einer Kumulation ausgeschlossen wird. [DOS 2213177; F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, Basel]

[PR 140 –N]

Als Katalysatoren für Aldolkondensationen verwendet man Kobalt(II)-Komplexe (1) oder (2). Die Komplexe (1) (n=3) können aus Kobalt(II)-bipyridinkomplexen und Hydrazinen



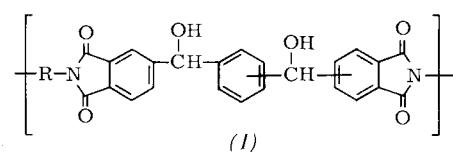
hergestellt werden. Tris(hydraziniumchlorid)komplexe (2) erhält man aus Kobalthalogenid, Hydroxylammoniumhalogenid und einem Hydrazon. Sie sind sehr gut wasserlöslich und können als homogene Katalysatoren in wäßrigem Medium eingesetzt werden. Die Komplexe zeigen verbindungsspezifische Eigenschaften. So kondensiert z. B. Cyclohexanon in Gegenwart von [Co(N₂H₄)₂]Br₂ quantitativ zu 2-(1-Cyclohexenyl)cyclohexanon, während mit dem Kobalt(II)-chlorid-Analogon die Polykondensation gefördert wird. [DOS 2166039; Cincinnati Milacron Chemicals, Reading (USA)]

[PR 127 –V]

Als Bindemittel für das elektrische Pulversprühverfahren benutzt man vernetzbare Polymerisatpulver aus 1) 25–60 Gew.-% Styrol, α-Methylstyrol, α-Chlorstyrol, p-Chlorstyrol, p-tert-Butylstyrol oder deren Mischungen; 2) 30–65 Gew.-% Acrylsäureester mit Alkoholresten (C_{1–12}) oder Methacrylsäureester mit Alkoholresten (C_{2–12}) oder deren Mischungen; 3) 0–25 Gew.-% Methacrylsäuremethylester; 4) 4–20 Gew.-% Glycidyl(meth)acrylat; 5) 3–15 Gew.-% (Meth)acryl-, Itacon-, Malein- oder Fumarsäure mit durchschnittlichem Molekulargewicht von 3000–20000. Das Polymerisatpulver ist bei mindestens 50 °C noch rieselfähig und besitzt Verlaufstemperaturen von 80–120 °C. Dadurch wird ein glatter Verlauf des Pulvers auf dem zu lackierenden Untergrund gewährleistet. [DOS 2122313; Bayer AG, Leverkusen]

[PR 137 –Ö]

Wärmebeständige Folien aus Polyimiden oder Polyamidimiden sind erfundsgemäß auf mindestens einer Seite mit einer dünnen adhäsiven Polyimidschicht mit der Grundgruppierung



(1) überzogen. R ist ein zweiwertiger aliphatischer, aromatischer, carbocyclischer oder heterocyclischer Rest. Die Polyimidschicht kann ein polares Lösungsmittel enthalten. Die adhäsiven Folien können zum Kleben von gedruckten Schaltungen und zur Umhüllung elektrischer Leiter sowie zur Herstellung von Verbundmaterialien eingesetzt werden. Das Hafthalten der Folien an verschiedenen Trägern kann zwischen 150 und 350 °C unter einem Druck von 0,01 bis 1 kg/cm² vorgenommen werden. [DOS 2221136; Rhône-Poulenc S. A., Paris]

[PR 144 –E]

Durchsichtiges Kerzenmaterial, das seine Durchsichtigkeit während der Lagerung beibehält und nicht nachdunkelt oder sich verfärbt und gleichmäßig abbrennt, besteht aus einem thermoplastischen Polyamidharz und einem brennbaren Lösungsmittel, welches das Polyamidharz unterhalb etwa 100 °C zu lösen und mit dem Polyamidharz ein durchsichtiges Gel zu bilden vermag. Als Lösungsmittel werden u. a. ungesättigte Fettsäuren und Fettalkohole eingesetzt. Für optimale Eigenschaften sollte das Kerzenmaterial 5 bis 35 Gew.-% des Polyamidharzes enthalten. [DOS 2210220; Avon Products, Inc., New York]

[PR 129 –E]

Zum kontinuierlichen Perfluorrieren werden perchlorierte Verbindungen mit Trichlormethyl- oder Pentachloräthylgruppen und funktionellen Gruppen in der Dampfphase mit wasserfreiem Fluorwasserstoff umgesetzt. Unter perchlorierten Verbindungen mit weiteren funktionellen Gruppen werden solche verstanden, die mindestens eine Äther-, Aldehyd-, Keton-, Säurechlorid-, Nitrilgruppe usw. und kein Wasserstoffatom enthalten, welches durch ein Chloratom substituiert werden kann. Die Reaktanden werden unter einem Absolutdruck von 1–4 bar durch ein Katalysatorfestbett aus drei aufeinanderfolgenden Zonen geleitet, in denen die Temperatur jeweils um mindestens 10 °C zunimmt (1. Zone: 220–250 °C; 2. Zone: 250–275 °C; 3. Zone: 275–350 °C). Es wurden z. B. in Hexachloraceton, Trichloracetylchlorid, Octachlorbutanon und Trichloracetalddehyd sämtliche Chlor- durch Fluoratome ersetzt. [DOS 2221844; Rhône-Progil, Paris]

[PR 152 –J]