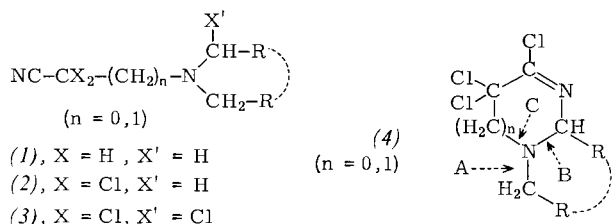


Hochchlorierte Systeme durch Ringschlußreaktionen

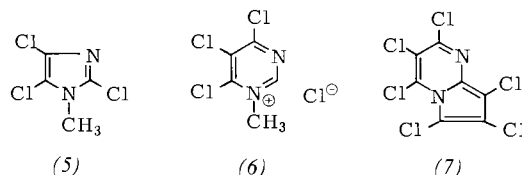
Von Gunther Beck (Vortr.), Helmut Heitzer und Hans Holtschmidt^[*]

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.

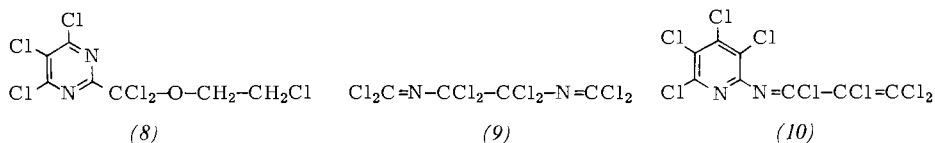


Diese sind durch Weiterchlorierung bei 50–130°C stabilisierbar zu Imidazolen [z. B. (5) aus Dimethylamino-acetonitril],

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



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

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

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

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

RUNDSCHAU

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 10⁵ 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 Wirbellosen bieten wegen ihrer Größe gegenüber denen von Wirbeltieren experimentelle Vorteile; die untersuchten Vor-