

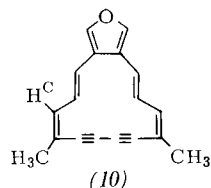
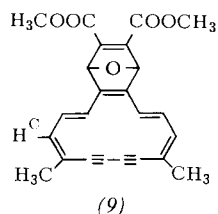
lich mehrere Konformationen einnehmen kann^[8]; die angegebene überwiegt dabei. Die Vorstellung einer derartigen Beweglichkeit wird durch die Tatsache gestützt, daß die Tieffeldverschiebung des Signals vom fixierten Proton H^C beträchtlich größer als von H^B ist.

Tabelle 1. ¹H-NMR-Parameter von (3) und (4) in CDCl₃ bei 100 MHz (τ-Werte, TMS intern, τ in Hz).

	(3) [a]	(4)	Δ (4)–(3)
H ^A	3.12d	5.01d	+1.89
J	15.5	16	
H ^B	2.83dd	2.56dd	–0.27
J	15.5, 10	16, 7.5	
H ^C	3.51d	2.92d	–0.59
J	10	7.5	
CH ₃	8.01s	7.64s	–0.37
H ^X	2.47m	1.75m	–0.72
H ^Y	2.78m	2.49m	–0.29

[a] Außerdem Singulett bei τ = 6.68 (≡CH).

Interessanterweise sind die Signale der Benzolprotonen H^X und H^Y im ¹H-NMR-Spektrum von (4) gegenüber denen von (3)^[9] nach niedrigerem Feld verschoben (Tabelle 1); dieser Effekt ist erwartungsgemäß bei H^X größer als bei H^Y. Demnach verhalten sich die Signale der Benzolprotonen von (4) umgekehrt wie diejenigen der Benzolprotonen von Benzocyclobuten-Derivaten, die durch die 4nπ-Elektronen des Cyclobutadienanteils nach höherem Feld verschoben werden^[10].



Das ¹H-NMR-Spektrum von (8) (CDCl₃, 100 MHz) zeigte Signale bei τ = 2.01 (2H^X, m), 2.58 (2H^Y, m), 3.06, 4.02 (2H^A, d; 2H^B, d), 7.4 (8 Allyl-H, m), 8.2 (8 Nichtallyl-H, m). Vermutlich kann (8) ebenfalls mehrere Konformationen einnehmen. Das ¹H-NMR-Spektrum des acyclischen Analogons (7) liegt nicht vor, doch wird die diatrophe Natur von (8) durch die Verschiebung der Allylprotonen-Signale nach niedrigerem Feld (≈ –0.3 ppm) gegenüber dem Normalwert sowie die

Verschiebung der Signale von H^X (–0.46 ppm) und H^Y (–0.20 ppm) gegenüber denen der Modellverbindung (3) angezeigt.

Der Vergleich der ¹H-NMR-Daten zeigt die relative Größe der Ringströme in den „Didehydro[14]annulenen“ (4), (9)^[11] und (10)^[11]. Der makrocyclische Ring ist in der Tetraalkylverbindung (9) stark diatrop, in der benzoanellierten Verbindung (4) mäßig diatrop und in der furananellierten Verbindung (10) höchstens schwach diatrop. Im Hinblick auf die beweglichen Konformationen dieser Stoffe [(9), (4), (10)] läßt sich diese Aussage am leichtesten aus den Verschiebungen der H^C-Signale nach niedrigerem Feld gegenüber denen der Modellverbindungen (≈ –2.0, –0.6 bzw. –0.3 ppm) und der CH₃-Signale (≈ –1.0, –0.4 bzw. –0.1 ppm) ableiten. Die entsprechenden Verbindungen, die zusätzlich zwei anellierte Cyclohexenringe enthalten [vgl. (5) in^[11], (8) in dieser Zeitschrift bzw. (9) in^[11]], weisen den gleichen Gang der Diatropie auf, wie die Verschiebungen der Allylprotonen-Signale nach niedrigerem Feld zeigen (≈ –1.1, –0.3 bzw. –0.1 ppm).

Eingegangen am 22. November 1973 [Z 964c]

- [1] Ungesättigte makrocyclische Verbindungen, 105. Mitteilung. – 104. Mitteilung: R. T. Weavers u. F. Sondheimer, *Angew. Chem.* 86, 165 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, Nr. 2 (1974).
- [2] Siehe dazu R. C. Haddon, V. R. Haddon u. L. M. Jackman, *Fortschr. Chem. Forsch.* 16, 103 (1971); F. Sondheimer, *Accounts Chem. Res.* 5, 81 (1972).
- [3] Siehe K. Endo, Y. Sakata u. S. Misumi, *Tetrahedron Lett.* 1970, 2557; H. Günther, H. Schmickler, H. Königshofen, K. Recker u. E. Vogel, *Angew. Chem.* 85, 261 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 243 (1973).
- [4] C. E. Griffin, K. R. Martin u. B. E. Douglas, *J. Org. Chem.* 27, 1627 (1962); C. E. Griffin u. J. A. Peters, *ibid.* 28, 1715 (1963).
- [5] E. R. H. Jones u. B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.* 1946, 937; I. M. Heilbron, E. R. H. Jones u. M. Julia, *ibid.* 1949, 1430.
- [6] P. J. Beeby u. F. Sondheimer, *Angew. Chem.* 85, 406 (1973); *Angew. Chem. internat. Edit.* 12, 411 (1973).
- [7] Nach Verbindung (8) kamen 6% des Di-cis-Isomeren, gelbe Kristalle, die sich beim Versuch der Schmelzpunktsbestimmung zersetzten [*m/e* = 336.189 (ber. 336.188); λ_{max} (Äther) = 281 (ε = 16900), 356 nm Sch (4400)]. Laut ¹H-NMR-Spektrum [CCl₄, 100 MHz: τ = 2.88 (2 arom. H, m), 3.08 (2 arom. H, m), 3.68 (2 olefin. H, d, J = 12.5 Hz), 4.32 (2 olefin. H, br. d, J = 12.5 Hz), 7.65 (4 Allyl-H, m), 7.95 (4 Allyl-H, m), 8.3 (8 Nichtallyl-H, m)] ist das Isomere atrop und vermutlich nicht planar.
- [8] Das ¹H-NMR-Spektrum von (4) war zwischen –80 und +60°C praktisch temperaturunabhängig.
- [9] Siehe D. Cremer u. H. Günther, *Liebigs Ann. Chem.* 763, 87 (1972).
- [10] Siehe u.a. H. P. Figeys, *Chem. Commun.* 1967, 495; P. J. Garratt u. K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 83, 111 (1971); *Angew. Chem. internat. Edit.* 10, 125 (1971); *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 7087 (1972).
- [11] P. J. Beeby, R. T. Weavers u. F. Sondheimer, *Angew. Chem.* 86, 163 (1974); *Angew. Chem. internat. Edit.* 13, Nr. 2 (1974).

RUNDSCHAU

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

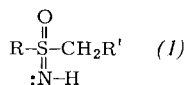
Die Oberfläche von Säugetierzellen untersuchte M. M. Burger mit Hilfe von pflanzlichen Agglutininen (Lektinen). Bei transformierten Zellen und Tumorzellen ist die Wachstumskontrolle

gestört; zugleich werden diese Zellen von manchen Lektinen stärker als die entsprechenden Ausgangszellen agglutiniert. Ähnlich verhalten sich protease-behandelte Zellen. Während der Protease-Behandlung fällt der intrazelluläre Spiegel von cyclischem AMP vorübergehend ab; durch Gabe des Nucleotids kann man dem jedoch entgegenwirken und die Wachstumskontrolle wiederherstellen. Eine Veränderung der Zelloberfläche, die sich in erhöhter Agglutinierbarkeit äußert, und eine Phase niedrigen Gehalts an cyclischem AMP lassen sich auch während der normalen Mitose beobachten. Es wird eine Arbeitshypothese diskutiert, nach der die Wachstumskontrolle

über Vorgänge an der Zelloberfläche abläuft. [Surface Changes in Transformed Cells Detected by Lectins. Fed. Proc. 32, 91–101 (1973); 69 Zitate]

[Rd 685 –R]

Mit Sulfoximiden und ihren Derivaten als Reagentien für organische Synthesen befaßt sich C. R. Johnson. Die Sulfoximide vom Typ (1) können ungewöhnlich vielseitig reagieren und



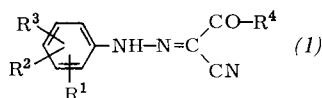
sind potentiell asymmetrisch. Sie eignen sich zur Synthese von Oxiranen, Aziridinen, Cyclopropanen, Alkoholen und Alkenen. Mit Ausnahme der Alkene konnten alle diese Verbindungen aus chiralen Sulfoximiden in optisch aktiver Form erhalten werden. [The Utilization of Sulfoximines and Derivatives as Reagents for Organic Synthesis. Accounts Chem. Res. 6, 341–347 (1973); 31 Zitate]

[Rd 689 –L]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Hydrazone (1) sind vorteilhafte Insektizide, die sich u. a. zur Bekämpfung von Lepidopteren-Arten und Moskitos, besonders in Larvenform, eignen. Sie können durch Diazotierung



R¹ = Halogen, Alkyl (C₁–C₄), Alkoxy (C₁–C₄), CN, NO₂, CF₃, Phenylazo, p-Chlorphenoxy; R² = H, Halogen, CF₃, Alkyl (C₁–C₄); R³ = H, Halogen; R⁴ = (halogen-, alkyl-, alkoxy-substituiertes) Phenyl, α-Naphthyl, 2-Furyl, 2-Thienyl

aus Anilinen und weitere Umsetzung des gebildeten Diazoniumsalzes mit einem Aroylacetonitril hergestellt werden. [DOS 2222147; American Cyanamid Co., Wayne, N. J.]

[PR 141 –N]

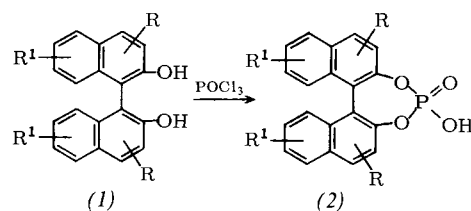
Die Vulkanisation von Synthetikgummen mit energiereicher Strahlung führte bislang nicht zu Produkten, die mit schwefel-vulkanisierten Kautschuken vergleichbar sind, weil zu hohe Strahlungs Dosen angewandt werden mußten, die zur Übervulkanisation und zu Nebenreaktionen führen und außerdem unwirtschaftlich sind. Durch Auswahl bestimmter Synthetikgumme und Anpassung der Vulkanisationsbedingungen lassen sich nunmehr qualitativ befriedigende Vulkanisate durch Bestrahlung mit Dosen von 0,5 bis 7 Mrad herstellen. Ausgewählt werden Diolefinpolymerisate und -copolymerisate mit Gewichtsmittel-Molekulargewichten von 50000 bis 900000 und einer Molekulargewichtsverteilung von 1,01 bis 30. Für die Verteilung der Monomereinheiten in Abhängigkeit von ihrem Beitrag zur Vernetzung werden Vorschriften angegeben. [DOS 2226106; The Firestone Tire & Rubber Co., Akron]

[PR 124 –S]

Die Ammonoxidation von Olefinen, insbesondere von Isobutylen, zu β-olefinischen Nitrilen (Methacrylnitril) wird in Gegenwart eines Katalysators ausgeführt, dessen aktiver Bestandteil aus 1–15 Gew.-% MoO₃, 25–50 Gew.-% Fe₂O₃ und 45–70 Gew.-% TeO₃ besteht und der auf einen Träger wie Kaolin, Tonerde, Kieselgur oder Kieselerde aufgebracht ist. Die Reaktion wird bei 300–600°C (vorzugsweise bei 350–500°C) in Gegenwart eines Festbettkatalysators oder in der Wirbelschicht ausgeführt. Die Verweilzeit am Katalysator beträgt 0,5–15 s; die Ausbeuten sind befriedigend. [DOS 2210395; Société Nationale des Petroles d'Aquitaine, Courbevoie]

[PR 146 –J]

Optische Isomere von Binaphthylphenolphosphorsäuren (2) sowie hydrierter Derivate sind für die Trennung optisch aktiver organischer Basen in die optischen Antipoden sowie zur Trennung cis-trans-isomerer Basen geeignet. Die Herstellung erfolgt

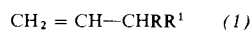


R, R¹ = H, F, Cl, Br, Alkyl (C₁–C₈), NO₂

durch Umsetzung von Binaphthyl-2,2'-diolen (1) und Phosphoroxidtrichlorid mit anschließender Racematspaltung. [DOS 2212660; Richardson-Merrell, S. p. A., Neapel]

[PR 157 –K]

Die selektive Isomerisierung von langkettigen 1-Olefinen (1) zu 2-Olefinen wird ausgeführt, indem man das 1-Olefin mit einem Calciummetall-Aluminosilicat-Molekularsiebkatalysator, der mit einer monoatomaren Natriumschicht überzogen ist,



R¹ = n-Alkyl; R = beliebiger Substituent, der nicht mit Na reagiert; Gesamtzahl der C-Atome: 6–25

in Kontakt bringt. Die Temperatur soll zwischen dem Gefrierpunkt des 1-Olefins und 150°C liegen. Etwa 70% (oder mehr) der 1-Olefine können in 10–15 min, z. B. bei Raumtemperatur und atmosphärischem Druck, umgewandelt werden. Beispiel: Überführung von 1-Hexadecen (25°C, 10 min) in 88% 2-Hexadecen und 8% 3-Hexadecen; 4% wurden nicht umgewandelt. [DOS 2209379; Akzona Inc., Asheville]

[PR 147 –J]

Als biologisch abbaubare Emulsionsmittel für Polychloropren können Octylsulfatsalze (1) eingesetzt werden, deren Octylkette vorzugsweise geradkettig ist. Die wäßrige Emulsion des Monomerenmaterials wird wie üblich hergestellt. (1) kann allein oder kombiniert mit bekannten Emulsionsmitteln während jeder Stufe der Polymerisation zugefügt werden. Es ist nur erforderlich, daß es mindestens während des Ansäuerns des Latex vor der Koagulation vorhanden ist. Man verwendet i. a. ungefähr 0,05 bis 2,0 Gew.-% (1) pro 100 Teile polymerisierbare Monomere. Neben Chloropren können auch Comonomere eingesetzt werden, wenn der Comonomerenanteil nicht größer als 25 Mol.-% ist. [DOS 2210957, Petro-Tex Chemical Corp., Houston]

[PR 145 –E]