

Segment nur als flexibles Verbindungsglied dazu dient, eine intramolekulare Bildung der Disulfidbrücken zu ermöglichen, ließ sich durch Rekombinationsstudien an semisynthetischen  $N^{A1}-N^{B29}$ -verbrückten Insulinen im Sinne der zweiten Möglichkeit beantworten. Die Verknüpfung der  $\alpha$ -Aminogruppe

des Glycins A1 mit der  $\varepsilon$ -Aminogruppe des Lysins B29 über eine L,L-Diaminokorksäurebrücke liefert ein kristallisierbares Klammer-Insulin, das nach Reduktion der drei Cystinbrücken in Ausbeuten von etwa 70 % wieder zurückgewonnen werden kann.

[VB 377]

## RUNDSCHAU

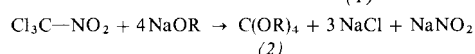
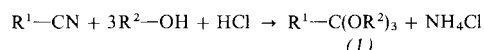
### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

**Die photochemische Hydroxylierung von aromatischen Verbindungen**, die u. a. auch biologisch bedeutsam ist, behandeln im Hinblick auf die präparative Anwendung *T. Matsuura* und *K. Omura*. Die Übersicht umfaßt die direkte Hydroxylierung unter Ersatz von H durch OH sowie die Hydroxylierung unter Ersatz eines Substituenten am aromatischen Ring und einige weitere Methoden. Die direkte Hydroxylierung gelingt mit photochemisch erzeugten OH-Radikalen, z. B. aus Fenton-Reagens, aus Wasser durch Radiolyse, aus verdünnten wäßrigen  $H_2O_2$ -Lösungen durch Photolyse, und mit atomarem O (aus  $N_2O$ , N-Oxiden heterocyclischer Basen) sowie durch farbstoffsensibilisierte Photooxygenierung (z. B. Tyrosin  $\rightarrow$  Dopa). Die photochemische Hydrolyse von aromatischen Diazoniumsalzen, Halogeniden und Nitrobenzolderivaten liefert Phenole, wobei die übrigen Substituenten den Reaktionsablauf stark beeinflussen. [Photochemical Hydroxylation of Aromatic Compounds. *Synthesis* 1974, 173–184; 63 Zitate]

[Rd 701 –M]

**Methoden zur Synthese von Orthocarbonsäureestern (1) und Orthokohlensäureestern (2)** bespricht *R. H. DeWolfe*, wobei er speziell auf die Synthese acyclischer Vertreter sowie heterocyclischer Orthoester mit 1,3-Dioxolan-, Tetrahydrofuran-, Tetrahydropyran-, 2,6,7-Trioxabicyclo[2.2.2]octan- oder 2,4,10-Trioxaadamantan-Struktur sowie Spirosysteme eingeht. Orthoformiate (1),  $R^1 = H$ , lassen sich aus HCN, Formamid, Trihalogenmethan oder Halogenmethyläthern, anderen Orthoformiaten oder Trithioorthoformiaten synthetisieren; Orthocarboxylate (1) sind aus Nitrilen, Amidchloriden, anderen Orthoestern, Ketenacetalen, Trihalogenmethylverbindungen und Orthocarbonaten zugänglich. Orthokohlensäureester (2)



werden aus Trihalogenmethylverbindungen oder Halogenmethyläthern sowie durch Umesterung von Tetramethylorthocarbonat, Tetraalkylorthocarbonate aus Dibutylzinndialkoxiden und Schwefelkohlenstoff dargestellt. – Die Orthoester finden breite Anwendung in der organischen Synthese; cyclische Orthoester dienen als wertvolle Zwischenstufen zum Schutz von Hydroxy- und Carboxygruppen. [Synthesis of Carboxylic and Carbonic Ortho Esters. *Synthesis* 1974, 153–172; 143 Zitate]

[Rd 702 –M]

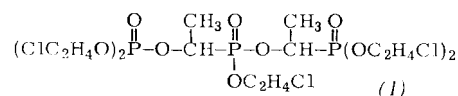
### Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

**Ein Verfahren zur Erhöhung des Molekulargewichtes von Niederdruckpolyäthylen** bei der Polymerisation von Äthylen mit methylierten Polysiloxanen, Verbindungen von Metallen der IV. Nebengruppe und Aluminiumchlorid besteht darin, daß man zusätzlich Organozinn-Verbindungen der Formel  $SnR_4$  verwendet. R können gleiche oder verschiedene aliphatische oder cycloaliphatische Reste sein. Schon geringe Mengen an Tetrabutylzinn bewirken im Gemisch mit den oben aufgeführten drei Komponenten eine deutliche Aktivitätssteigerung und führen zu einer engeren Molekulargewichtsverteilung bei bemerkenswert erhöhtem Molekulargewicht ( $\eta_{red}$  3–3.6 dl/g gegenüber 2.13 dl/g). [DOS 2206386, Wacker-Chemie GmbH, München]

[PR 187 –W]

**Schwerbrennbares Acrylglas auf Basis von Methacrylsäure-methylester** und Phosphorsäure oder Estern der Phosphorsäure erhält man durch Copolymerisation mit Bromphenylmethacrylaten (Pentabrom-, Dibrom- und Tribromphenylmethacrylat). Durch diesen Zusatz wird der Erweichungspunkt nur geringfügig herabgesetzt (Vicat-Werte zwischen 120 und 133°C). Als Phosphor-Derivat werden 5 bis 10 Gew.-% (1),



Phosphorsäure oder Tris(bromkresyl)phosphat verwendet. [DOS 2202791, Röhm GmbH, Darmstadt]

[PR 188 –W]

**Bei höheren Temperaturen vernetzende, kationisch abscheidbare Elektrophoresebindemittel** bestehen aus einem Hydroxygruppen tragenden Kunstharz, das teilweise mit einem einseitig verkappten Polyisocyanat umgesetzt ist und zusätzlich noch Aminogruppen enthält. Das Harz wird in Wasser durch Quaternierung mit Milchsäure oder Essigsäure dispergiert. Als Beispiel wird ein Bisphenol-A-Epoxidharz vom Äquivalentgewicht 910 in N-Methylpyrrolidin mit einem halbseitig durch 2-Äthylhexanol verkappten 2,4-Toluoldiisocyanat umgesetzt und danach Diäthylamin zur Reaktion mit den Epoxid-Resten zugefügt. Das Harz wird mit Essigsäure in Wasser dispergiert. Kathodisch abscheidbare Bindemittel bieten einen verbesserten Korrosionsschutz und greifen Phosphat-Schutzschichten nicht so leicht an wie anionische Bindemittel. [DOS 2252536; PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa. (USA)]

[PR 190 –W]