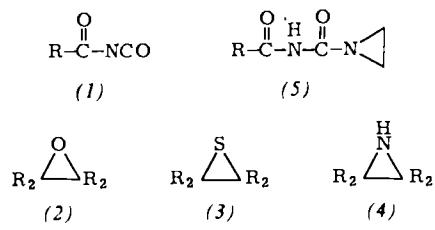


Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Cycloadditionsreaktionen aliphatischer und aromatischer Acylisocyanate (1) fassen B. A. Arbuzov und N. N. Zobova in einer Übersicht zusammen. Für diese Verbindungen, die reaktionsfähiger als die Alkyl- und Arylisocyanate sind, sowie für die Thio- und Selenoanaloga von (1) fand man in den letzten Jahren geeignete Herstellungsmethoden. Infolge des Doppelbindungssystems können Acylisocyanate (1) [$\pi_2 + \pi_2$]- und [$\pi_4 + \pi_2$]-Cycloadditionen mit einer großen Anzahl ungesättigter Verbindungen eingehen und neue Wege zur Synthese heterocyclischer Systeme eröffnen. Nach den physikalischen und chemischen Eigenschaften von (1) werden ihre Reaktionen mit ungesättigten Verbindungen (z. B. Olefinen, Enaminen, Enoläthern, Isocyaniden, Acetylenen, Diazoverbindungen, Carbonylverbindungen, Dialkylsulfoxiden), Oxiranen (2), Thiiranen (3) und Aziridinen (4) besprochen. Die Reaktionen



von (1) mit (2) oder (3) geben meist offenkettige und cyclische Derivate, letztere unter Ringerweiterung. Mit Aziridin entsteht das Harnstoffderivat (5), dessen *N*-Benzoylderivat sich zu einem Fünfringsystem, einem Imidazolinderivat, umlagern kann. *N*-substituierte Aziridine reagieren mit Benzoylisocyanat bei hoher Temperatur in Gegenwart von LiBr unter Ringerweiterung ebenfalls zu einem Imidazolidinderivat. [Cycloaddition Reactions of Aliphatic and Aromatic Acyl Isocyanates. *Synthesis* 1974, 461–476; 70 Zitate]

[Rd 739 –M]

Die Spezifität von Enzymen des D-Glucose-Stoffwechsels gegenüber Anomeren erörtern B. Würster und B. Hess. Die Substrate des Kohlenhydrat-Stoffwechsels existieren im allgemeinen als Gemische von cyclischen und offenkettigen Formen. Um strukturelle Betrachtungen anstellen oder Stoffwechselvorgänge beurteilen zu können, ist es wichtig zu wissen, welche Form des Substrats der Reaktionspartner des Enzyms ist. Man bestimmt die Spezifität bei hoher Enzymaktivität, um die Anomerisation als langsamsten Schritt verfolgen zu können. Es gibt unspezifische (Hexokinase), spezifische (Dehydrogenasen) und Enzyme mit mehr oder weniger stark ausgeprägter α - oder β -Spezifität (Mutasen, Isomerasen). Auch die offenkettige Form dient als Substrat (Aldolase). Manche Enzyme katalysieren den Anomerisationsvorgang. Im allgemeinen ist die Spezifität derjenigen Enzyme am höchsten, die Reaktionen am oder direkt neben dem anomeren Kohlenstoffatom katalysieren. [Anomeric Specificity of Enzymes of D-Glucose Metabolism. *FEBS Lett.* 40, S112–S118 (1974); 69 Zitate]

[Rd 748 –R]

Gemischte Cyanid-Phosphan-Komplexe von Übergangsmetallen behandeln P. Rigo und A. Turco in einer Übersicht. Bisher sind solche Komplexe nur mit Metallen der 8. Gruppe und der 1. Nebengruppe des Periodensystems bekannt. Die Phosphanliganden stabilisieren niedrige Oxidationsstufen der Metalle und begünstigen die Bildung von sonst unbeständigen Verbindungen wie Organometallverbindungen, Hydriden, Di-stickstoffkomplexen u. a. Da es Cyanid-Phosphan-Komplexe eines Metalls in verschiedenen Oxidationsstufen und mit verschiedenen Koordinationszahlen gibt, können sie eine wichtige Rolle bei der homogenen Katalyse organischer Reaktionen spielen, was am Beispiel der mit Nickelkomplexen katalysierten Synthese organischer Nitrile erläutert wird. Auch zwei- und mehrkernige Cyanid-Phosphan-Komplexe mit Cyanidbrücken sind hergestellt worden. [Cyanide Phosphine Complexes of Transition Metals. *Coord. Chem. Rev.* 13, 133–172 (1974); 151 Zitate]

[Rd 740 –H]

Mit der Bedeutung von Nickel als Spurenelement in Organismen befassen sich F. H. Nielsen und D. A. Ollerich. Die essentielle Funktion dieses Elements ging aus pharmakologischen, toxikologischen, biochemischen und chemischen Untersuchungen schon länger hervor. Kürzlich gelang es nun, bei Versuchstieren Nickel-Mangelscheinungen hervorzurufen. Diese zeigen sich in biochemischen und morphologischen Veränderungen der Leber. Die Oxidation von α -Glycerophosphat verläuft bei Nickel-Mangel langsamer, und der Lipidspiegel steigt, während der Phospholipidspiegel sinkt. An morphologischen Veränderungen lassen sich Volumenzunahmen der Cisternen des rauen endoplasmatischen Reticulums und der Mitochondrien beobachten. [Nickel: A New Essential Trace Element. *Fed. Proc.* 33, 1767–1772 (1974); 52 Zitate]

[Rd 744 –R]

Über Insektenhormone und ihre Bioanalogen als mögliche Insektizide berichtet F. Šorm. Dies Gebiet gewinnt in neuerer Zeit besonderes Interesse, da man hofft, Methoden zur selektiven Insektenbekämpfung zu finden. Man unterscheidet Aktivierungs-, Häutungs- und Juvenilhormone. Letztere sind potentielle Insektizide, da sie die Entwicklung zum adulten Tier verhindern. In letzter Zeit sind zahlreiche Verbindungen mit Juvenilhormon-Aktivität aus pflanzlichen Quellen isoliert oder chemisch synthetisiert worden, die z. T. sogar speziesspezifisch wirken. Schwierigkeiten treten noch bei der Anwendung dieser Verbindungen im Freiland auf. [Insect Hormones and Their Bioanalogues as Potential Insecticides. *FEBS Lett.* 40, S128–S132 (1974); keine Zitate]

[Rd 749 –R]

Die Synthese von Polychlorverbindungen mit chlorhaltigen funktionellen Gruppen wie $-\text{CH}_2\text{Cl}$, $>\text{CCl}_2$, $-\text{CCl}_3$ usw. durch direkte Chlorierung der Substrate ist unbefriedigend. Radikalische Additions- und Telomerisierungsreaktionen eröffnen neue Wege zur direkten Synthese einiger Typen von Polychlorverbindungen. R. Kh. Freidlina und E. C. Chukovskaya besprechen derartige Reaktionen ungesättigter Verbindungen (Alkene, Vinyl-, Allyl-, Acrylmonomere) mit Verbindungen, die eine Trichlormethyl-Gruppe aufweisen, z. B. 1,1,1-Trichloräthan, 1,1,1,3-Tetrachlorpropan, 1,1,1,5-Tetrachlorpentan, Pentachloräthan, DDT, 1,1,1-Trichlor-2-methyl-2-propanol, Trichloracetate. Die Umsetzungen werden durch Systeme eingeleitet, die aus einer Fe-Verbindung, besonders Pentacarbonyleisen, in Verbindung mit Cokatalysatoren wie Acetonitril, Methanol (in

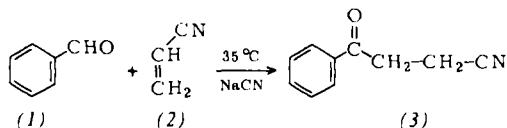
großer Menge), *N,N*-Dimethylanilin, DMF, Hexamethylphosphorsäuretriamid (in kleiner Menge) bestehen. Die Reaktionen verlaufen unter Spaltung der C—Cl-Bindung der Trichlormethylgruppe und Bildung von Polychlorderivaten mit der Gruppierung R—CCl₂—CH₂—C(Cl)_n. [Synthesis of Polychloro Derivatives with Various Functional Groups Containing Chlorine. Synthesis 1974, 477–488; 47 Zitate]

[Rd 736 –M]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

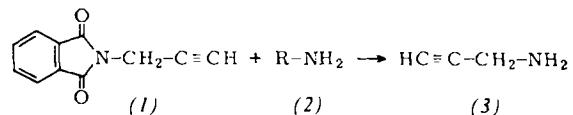
Ketone werden hergestellt durch Umsetzung von aromatischen oder heterocyclischen Aldehyden mit aktivierten ungesättigten Verbindungen in Gegenwart von Cyanid-Ionen. So entsteht aus Benzaldehyd (1) und Acrylnitril (2) β-Benzoylpropionitril (3) in 80 % Ausbeute. Als Beispiele werden u. a. noch folgende



Aldehyde genannt: *p*-Chlorbenzaldehyd, *p*-Methoxybenzaldehyd, Furfurol, 2-Pyridincarbaldehyd. Als ungesättigte Reaktionskomponenten eignen sich außer (2): Crotonester,

Maleinsäureester, Zimtsäureester, Benzylidenaceton, Phenylvinylketon, Enamine. [DOS 2262343; Bayer AG, Leverkusen] [PR 231 –G]

Propargylamin (3) wird in hoher Ausbeute erhalten, wenn man *N*-Propargylphthalimid (1) mit hochsiedenden Aminen (2) (Siedepunkt über 130°C, vorzugsweise über 170°C; Bei-



spiele für R: HO(CH₂)₂—, Benzyl, (C₂H₅)₂N(CH₂)₃—) in einem ebenfalls hochsiedenden Lösungsmittel umsetzt [DOS 2405370; Centre d'Etudes pour l'Industrie Pharmaceutique, Toulouse (Frankreich)]

[PR 232 –K]

Transparente, glasfaserverstärkte Kunststoffe sind erhältlich aus 5–50 Gew.-% Glasfasern oder Glaskugeln und 95–50 Gew.-% einer Mischung von mindestens zwei miteinander verträglichen thermoplastischen Kunststoffen, wobei das Mischungsverhältnis so eingestellt wird, daß der Brechungsindex von Kunststoffmischung und Glasfaser bevorzugt weniger als 0.002 beträgt. Beschrieben werden Mischungen mit Polymethylmethacrylat und Styrol-Maleinsäureanhydrid-Copolymeren. [DOS 2229129; BASF AG, Ludwigshafen]

[PR 236 –W]

NEUE BÜCHER

Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie. Herausgegeben von E. Bartholomé, E. Biekert, H. Hellmann und H. Ley. Bd. 7: Acaricide bis Antihistaminica. Verlag Chemie, GmbH, Weinheim 1974. 4. Aufl., XVI, 720 S., 208 Abb., 211 Tab., Subskriptionspreis DM 345.—; endgültiger Preis ca. DM 385.—.

Der vorliegende Band ist der erste aus der Reihe der alphabetisch geordneten Bände, die auch bei der neuen (4.) Auflage des „Ullmann“ den Hauptteil des Werkes ausmachen^[*] Wie schon im allgemeinen Teil wurde auch in den alphabetischen Bänden der Text völlig neu verfaßt. Ansonsten ist die gewohnte Konzeption im wesentlichen erhalten geblieben, d. h. der Schwerpunkt liegt auf den technischen Herstellungsverfahren und den damit zusammenhängenden Fragen. Im Vergleich zur vorherigen Auflage ist die Darstellung konzentrierter geworden, in Anbetracht der Zunahme des Stoffs aufgrund der Entwicklung neuer Produkte und Verfahren eine Notwendigkeit, wenn der Umfang des Werks in vernünftigen Grenzen gehalten werden soll. Zugleich hat durch das veränderte Druckbild (zwei Spalten auf einer Seite und stärkere optische Gliederung) die Übersichtlichkeit noch gewonnen.

Unter den Stichwörtern erscheint neben den Abschnitten über Eigenschaften, Vorkommen und Rohstoffe, Herstellung, Qualität, Lagerung und Versand, Verwendung, Wirtschaftliches, Toxikologie ein eigener Abschnitt über Abwasser- und Abgas-

probleme. Am Ende jedes Stichworts ist die für eine weitergehende Information erforderliche Literatur aufgeführt, und zwar unterteilt in zusammenfassende Darstellungen und spezielle Literaturzitate.

Unter den Stichwörtern des Bandes sind die Pharmazeutica mit den Alkaloiden (57 S.), Analgetica (25 S.), Antibiotica (60 S.) und Antihistaminica (14 S.) besonders stark vertreten. Von den Grundstoffen erscheinen Ammoniak (70 S.), Acetylen (29 S.) und Acetaldehyd (13 S.), von den Metallen das Aluminium (einschließlich Legierungen und Verbindungen 112 S.). Weitere Stichworte größerer Umfangs sind Aceton (18 S.), aliphatische Aldehyde (24 S.), Alkohole (einschließlich mehrwertiger 33 S.), Amine (aliphatische 19 S., aromatische 10 S., Anilin 11 S.) und Anthrachinon-Farbstoffe (62 S.). Für die einzelnen Stichwörter zeichnen bewährte Fachleute aus der Industrie verantwortlich; die Abschnitte über Toxikologie wurden von H. Oettel (Ludwigshafen), viele der Abschnitte über Wirtschaftliches von L. Franzke (Frankfurt/Main) verfaßt.

Nach dem Vorliegen dieses ersten alphabetischen Bandes läßt sich sagen, daß der „Ullmann“ in seiner neuen Auflage sowohl in der Qualität des Inhalts als auch hinsichtlich seiner Ausstattung als Handbuch der Technischen Chemie weiterhin unübertroffen bleibt. Besondere Anerkennung verdient die Redaktion, der es gelungen ist, trotz der großen Zahl von Autoren Ausgewogenheit und Homogenität der Darstellung zu sichern.

Ulfert Onken [NB 236]

[*] Vgl. Angew. Chem. 86, 457 (1974).