

Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

Die Synthese von Cyclobutanen aus Olefinen durch photochemische Cyclodimerisierung, metallkatalysierte Cyclodimerisierung und radikal-kationisch induzierte Dimerisierung behandeln *L. J. Kricka* und *A. Ledwith*. Die photochemische Cyclodimerisierung einfacher Olefine zu Cyclobutanen ist auf wenige Beispiele beschränkt; dagegen cyclodimerisieren gespannte cyclische Olefine leicht. Es gibt zahlreiche Beispiele für die photochemische Cyclisierung von polycyclischen Olefinen, nichtkonjugierten Dienen und Vinylarenen. Wenige Beispiele sind für die metallkatalysierte Cyclodimerisierung von Olefinen bekannt. Eine Anzahl vinylsubstituierter aromatischer Amine, vor allem Carbazolderivate, cyclodimerisieren in Gegenwart von Oxidantien wie Fe^{III} , Ce^{IV} und Cu^{II} , auch unter UV- und Tageslichtbestrahlung, vor allem aber unter Mitwirkung von Sensibilisatoren. Als Nebenprodukte treten lineare Dimere auf. Die Reaktionen verlaufen über Radikalkationen als Zwischenstufen. [Cyclobutanes from Photochemical, Metal-Catalysed, and Cation-Radical Induced Dimerisation of Mono-Olefins. *Synthesis* 1974, 539–548; 89 Zitate]

[Rd 737 –M]

Über neue Ergebnisse der Hämoglobinforschung berichtet *E. Antonini*. In der Röntgen-Strukturanalyse konnte die Auflösung bis auf 2.8 Å vorangetrieben werden, so daß sich die an Wechselwirkungen beteiligten Gruppen und die Konformationsänderungen genau erkennen lassen. Durch die Auffindung weiterer anomaler Hämoglobine ließ sich der Zusammenhang zwischen Struktur und Funktion besser beschreiben. Der Aufbau aus Untereinheiten wurde genau untersucht, seit man gelernt hat, α - und β -Ketten präparativ zu isolieren. Gleichgewicht und Kinetik der Ligandenbindung gewannen neue Bedeutung, besonders in Hinsicht auf den Einfluß von Polyanionen wie ATP oder 2,3-Diphosphoglycerat auf die Anlagerung von Sauerstoff. [Heme Proteins: Hemoglobin. *FEBS Lett.* 40, S98–S104 (1974); 98 Zitate]

[Rd 746 –R]

Lipiden und Membranen ist ein Aufsatz von *J. A. Lucy* gewidmet. Membranen, die vor allem als Barriere wirken, sind besonders lipidreich, während bei „funktionellen“ Membranen der Proteingehalt überwiegt. Daneben findet man auch Unterschiede im Cholesteringehalt, im Grad der Unsaturation und in anderen chemischen Kriterien. Eine wichtige Aufgabe der Lipide ist die Modifizierung der Aktivität membrangebundener Enzyme. Membranen wird eine gewisse Fluidität zugeschrieben, deren Ausmaß u. a. vom Cholesteringehalt bestimmt wird. Derzeit interessiert besonders die Stabilität von Membranen und die Rolle von Lipiden bei der Membranfusion. [Lipids and Membranes. *FEBS Lett.* 40, S105–S111 (1974); 45 Zitate]

[Rd 747 –R]

Mit neuen chemischen Versuchen zur Immunsuppression befassen sich *L. R. Lyle* und *Ch. W. Parker*. Besonderes Gewicht wird auf die Möglichkeit der Verwendung von „toxischen“ Antigenen gelegt. Man stellt sie her, indem man etwa ein Toxin oder ein Toxine erzeugendes Enzym an ein Antigen bindet; diese Konjugate können dann antigenempfindliche

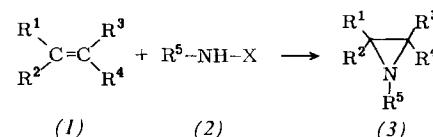
Zellen selektiv vernichten. Eine weitere interessante Möglichkeit besteht in der Anwendung von nichtmetabolisierbaren Antigenen. [New Approaches to Immunosuppression. *Fed. Proc.* 33, 1889–1893 (1974); 38 Zitate]

[Rd 751 –R]

Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

Aziridine (3) werden durch Reaktion von Olefinen (1) mit *N*-Halogenaminen (2) erhalten. R^1 bis R^4 bedeuten H, Alkyl,



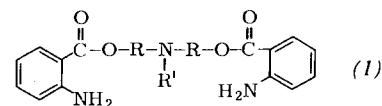
Cycloalkyl oder Aryl; R^5 ist H oder Alkyl; X ist Cl oder Br. [DOS 2354470; Akademie der Wissenschaften der DDR, Berlin]

[PR 237 –K]

Acetondicarbonsäure und ihre Derivate werden in hoher Ausbeute erhalten, wenn man Keten und Phosgen in einem geeigneten organischen Lösungsmittel bei –30 bis +50 °C im Molverhältnis Gesamtmenge Keten : Gesamtmenge Phosgen < 2.0 umsetzt und das Produkt mit einer Verbindung reagieren läßt, die aktiven Wasserstoff enthält, z. B. mit einem Alkohol. Die nach diesem Verfahren herstellbaren Ester der Acetondicarbonsäure lassen sich durch Cyanhydrinsynthese und anschließende Hydrolyse in Citronensäure oder Citrate überführen. [DOS 2409342; Akzo GmbH, Wuppertal]

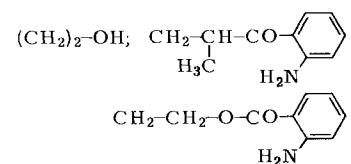
[PR 233 –D]

Aromatische Polyamine wie (1) für Polyurethanskunststoffe mit erhöhter Zugfestigkeit erhält man durch Umsetzung von Verbindungen, die mindestens ein tertiäres Stickstoffatom und mindestens zwei Hydroxygruppen enthalten und deren Mole-



$\text{R} = -(\text{CH}_2)_2-$; $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2-$; $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_2-$

$\text{R}' = \text{CH}_3$; $n\text{-C}_4\text{H}_9$; C_2H_5 ; $c\text{-C}_6\text{H}_{11}$; C_6H_5



kulargewicht 119 bis 1000 beträgt, mit maximal der äquivalenten Menge an Isatosäureanhydrid. Im Formelblock sind Beispiele für die bevorzugten Reste R und R' aufgeführt. [DOS 2160590, Bayer AG, Leverkusen]

[PR 235 –W]